# Untersuchungen an elektrochemischen Gleichgewichten mit Hilfe photometrischer Präzisionsmessungen

Das Dissoziationsverhalten des 2,6-Dinitrophenols
in Wasser-Methanol-Gemischen
und die Ionenassoziation des Lithiumpikrats in 2-Propanol

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

WILFRIED KOCH

aus Balgstädt

1964

7844

# Untersuchungen an elektrochemischen Gleichgewichten mit Hilfe photometrischer Präzisionsmessungen

Das Dissoziationsverhalten des 2,6-Dinitrophenols
in Wasser-Methanol-Gemischen
und die Ionenassoziation des Lithiumpikrats in 2-Propanol

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

WILFRIED KOCH

aus Balgstädt

1964

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1964

Dekan: Professor Dr. P. Rouquette

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Kortüm

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. Rüdorff

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. G. Kortüm

im physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Ich danke meinem hochverehrten Lehrer für das fördernde Interesse und die vielseitige Unterstützung bei den Untersuchungen.

# Inhalt


A. Allgemeine Einleitung 1

B. Messungen am 2,6-Dinitrophenol in Wasser-Methanol-Gemischen 3

1.) Einleitung 3

2.) Chemikalien 5

a) Reinigung der Substanz 5

b) Reinigung der Lösungsmittel 5

c) Herstellung der Lösungen 6

3.) Durchführung und Auswertung der Messungen 8

4.) Meßergebnisse 10

5.) Fehlerbetrachtung 30

6.) Diskussion der Meßergebnisse 32

a) Der Kurvenverlauf 32

b) Die Abweichungen der beiden Meßreihen voneinander 60

C. Die Assoziation des Lithiumpikrats in 2-Propanol 77

1.) Einleitung 77

2.) Chemikalien 80

a) Herstellung und Reinigung der Substanzen 80

b) Reinigung des Lösungsmittels 81

c) Herstellung der Lösungen 81

3.) Durchführung und Auswertung der Messungen 83

4.) Meßergebnisse 89

5.) Betrachtung der Meßergebnisse 98

D. Zusammenfassung 100

Literaturverzeichnis 101

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547607_0017

## A. Allgemeine Einleitung

Die Anforderungen an die Genauigkeit der zu messenden Lichtschwächung sind gerade in der letzten Zeit mit der Aufgabenstellung, Gesetze und Theorien spektroskopisch zu überprüfen und kleine Effekte zu messen, immer größer geworden. Schon lange wurden deshalb visuelle und photographische Methoden bis auf einige spezielle Anwendungen verlassen; denn die kleinstmöglichen Fehler betrugen immer noch 1 bis 2 %. Mit lichtelektrischen Methoden ist es hingegen möglich, den mittleren Fehler relativer Messungen um 2 Zehnerpotenzen kleiner zu halten. Es gelingt nämlich, die Grenze der Meßgenauigkeit von der Methode und der Apparatur unabhängig zu machen, so daß der mittlere Fehler der Messung lediglich durch die Reproduzierbarkeit des zu messenden Systems (Konzentration, Temperatur, Tyndall-Effekt, Reflexionsverluste) bestimmt wird.

Das erfordert selbstverständlich einmal eine ganze Reihe Vorsichtsmaßnahmen, um systematische Fehler auszuschalten, und zum anderen einen großen apparativen Aufwand. Vor allem ist aber eine außerordentlich empfindliche und von systematischen Fehlern freie Meßvorrichtung notwendig. Als am vorteilhaftesten hat sich eine genügend empfindliche Nullmethode unter Verwendung von 2 gegeneinander geschalteten Empfängern (Photozellen oder Multiplier) erwiesen. Man gleicht dabei die Meßvorrichtung in definierter Weise ab und ersetzt dann die Extinktion des zu messenden Systems durch die einer regelbaren Lichtschwächungseinrichtung (Substitutionsmethode). Mit ihrer Hilfe muß das Licht so geschwächt werden können, daß die Empfindlichkeit der Indikationsmethode, also in diesem Falle z.B. eine Genauigkeit von 0,01 % der Extinktion, ohne weiteres erreicht wird. Das ist mit verschiedenen Schwächungsmethoden möglich.

Am besten hat sich die Verwendung eines rotierenden Sektors als Lichtschwächungseinrichtung bewährt. Als einzige Voraussetzung muß hier die Gültigkeit des Talbot'schen Gesetzes gefordert werden. Technisch bietet jedoch auch (wie bei anderen Methoden) die Schaffung stets gleicher Bedingungen (Konstanz und Temperatur der Lichtquelle, Monochromasie des Lichtes, Beleuchtung immer derselben Empfängerteilfläche usw.) ziemlich große Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde muß man bei der Messung absoluter Extinktionswerte mit größeren Streuungen rechnen. Die gewünschte hohe Genauigkeit

läßt sich deshalb ausschließlich mit relativen Messungen erreichen.

Es wurde eine Apparatur entwickelt (1), die optimale Meßbedingungen gestattet. Dabei wurde auf schon früher gemachte Erfahrungen zurückgegriffen (2-6). Eine Verbesserung dieser Apparatur würde noch erreicht werden, wenn man die Optik mit Hilfe eines Linsenrasters (7) gleichmäßig ausleuchtet. Damit sollte es gelingen, die Inhomogenität bezw. die örtlichen und zeitlichen Schwankungen der Lichtquelle, die sich trotz der Verwendung zweier gegeneinander geschalteter Empfänger noch bemerkbar machen, im Meßlicht auszugleichen. Ferner lassen sich Teilerplatten mit verschieden großem Reflexionsvermögen herstellen (8), so daß die Apparatur relativ schnell den unterschiedlichsten Meßbedingungen angepaßt werden kann.

B. Messungen am 2,6-Dinitrophenol in Wasser-Methanol-Gemischen

1.) Einleitung

Die Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte sind mit Hilfe verschiedener Methoden gemessen worden. Wenn man Wasser als Lösungsmittel verwendet, erhält man dabei unter Zuhilfenahme der Theorie verdünnter Elektrolyte von Debye, Hückel (9) und Onsager (10) übereinstimmende Ergebnisse unabhängig davon, ob sie konduktometrisch, elektrometrisch oder kolorimetrisch bestimmt werden. Benutzt man jedoch Lösungsmittelgemische mit kontinuierlich veränderlicher Dielektrizitätskonstante und Viskosität zur Überprüfung der Theorie, so beobachtet man in diesen Mischungen Abweichungen von der Theorie, die sich nicht ohne weiteres erklären lassen. Pikrinsäure zeigte beispielsweise in Wasser-Äthanol-Gemischen im mittleren Mischungsbereich merkwürdige Überschneidungen von experimenteller und theoretischer Grenzneigung. (11). Man glaubte zunächst, den Verlauf in diesem Bereich mit einem Maximum der Dissoziationskonstanten erklären zu können. Die Berechnung der Konstanten aus den Leitfähigkeitsmessungen war jedoch für den relativ starken Elektrolyten Pikrinsäure nicht mit genügender Genauigkeit möglich.
Auch optische Messungen am Beispiel der Pikrinsäure in den gleichen Lösungsmittelgemischen (6) lieferten keine vollkommen befriedigenden Ergebnisse. Zwar ließ sich bei Alkoholzusatz kein Ansteigen der Dissoziationskonstanten beobachten, ihr Verlauf konnte aber unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes

$$C_2H_5OH + H_3O^+ \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + H_2O$$

und mit Hilfe der Born'schen Überlegungen nicht zufriedenstellend gedeutet werden. Die Konstante in Wasser sollte nach der Theorie bei Alkoholzusatz stärker fallen, als die Meßergebnisse anzeigten.
Um genauere Aussagen machen zu können, schien es ratsam, Messungen in Wasser-Alkohol-Gemischen mit einem schwächeren Elektrolyten möglichst ähnlicher Struktur durchzuführen. Die Wahl fiel auf das 2,6-Dinitrophenol.
Zunächst wurde das 2,6-Dinitrophenol konduktometrisch in Wasser-Äthanol- und Wasser-Methanol-Gemischen untersucht. (12) Hier ergaben sich ebenfalls Abweichungen von der Theorie. Außerdem wurde die Vermutung geäußert, daß bei hohen Alkoholkonzentrationen der Proportionalitätsfaktor des Quadratwurzelgesetzes für den Aktivi-

tätskoeffizienten zu klein ist. Es wurden Korrekturfaktoren ausgerechnet.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, die Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe einer optischen Methode zu überprüfen. Selbstverständlich mußten dabei Messungen gleicher Präzision ausgeführt werden.

2.) Chemikalien

a) Reinigung der Substanz

Als Ausgangsstoff für die Reinigung diente ein Merck'sches Präparat. Nach dem Vorschlag von Hollemann und Wilhelmy (13) wurde das 2,6-Dinitrophenol über das Kaliumsalz gereinigt. Das Kaliumsalz wurde 4 mal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und dann in absolutem Methanol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas wieder in die Säure umgewandelt. Das ausgefallene KCl wurde abfiltriert. Das so gewonnene 2,6-Dinitrophenol wurde schließlich mehrfach aus einem Methanol-Leitfähigkeitswasser-Gemisch und dann aus reinem Methanol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ und NaOH wochenlang getrocknet.

b) Reinigung der Lösungsmittel

Leitfähigkeitswasser: Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde jeweils vor dem Gebrauch langsam aus einer Leitfähigkeitswasserdestillationsanlage mit Überhitzungszone im Stickstoffstrom direkt in die mit $N_2$ gefüllten Gefäße hineindestilliert. Der bereits vorgereinigte Stickstoff wurde nochmals durch $H_2SO_4$, KOH und durch 2 Waschflaschen mit destilliertem Wasser geleitet. Eine große Menge des so destillierten Wassers muß stets als Vorlauf verworfen werden. Kontrollieren ließ sich die Güte des Wassers mit einer Leitfähigkeitszelle, durch die das Wasser direkt hindurchdestilliert werden konnte. Es wurde nur Wasser verwendet, dessen spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa_0^{25} = 1{,}4 - 3 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{Ohm^{-1}\ cm^{-1}}$$ war.

Methanol: Ein Merck'sches Produkt, reinst und acetonfrei, wurde nach Pestemer (14) mit einer kleinen Menge Silberoxyd behandelt und danach langsam über eine 1 m lange Füllkörperkolonne mit Mantelheizung (ca. 30 Böden) fraktioniert. Die Hauptfraktion wurde mit etwas Pikrinsäure versetzt und aus einer nach Kortüm (15) veränderten Umlaufapparatur (16) im Stickstoffstrom direkt in die Gefäße destilliert. Der gereinigte Bombenstickstoff wurde zusätzlich durch Ausfrieren gereinigt. Er mußte zu diesem Zweck ein langes U-Rohr durchströmen, das sich in flüssigem Stickstoff befand. Im U-Rohr kondensierte sich stets eine gewisse Menge des strömenden Gases (evtl. vorhandene Edelgase bezw. der Stickstoff selbst infolge des Überdruckes gegenüber der Atmosphäre), so daß eine gute Kühlung der hindurchperlenden Blasen gewährleistet war.

Auf diese Weise gelang es, Verunreinigungen (wie z.B. $CO_2$, $NH_3$) und die Feuchtigkeit in einem Arbeitsgang aus dem Stickstoff zu entfernen. Die Leitfähigkeitswerte der Mittelfraktion des so gewonnenen Methanols waren

$$\varkappa_o^{25} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{Ohm}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

Mit fuchsinschwefliger Säure läßt sich jeweils die Abwesenheit von Aldehyden nachprüfen.(Empfindlichkeit: $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol Aldehyd/l) Besonders sorgfältig muß man selbstverständlich bei der Herstellung des absoluten Methanols für die Messungen in reinem Alkohol vorgehen. Man muß die von Walden (17) und Kortüm (12) gemachten Beobachtungen berücksichtigen, daß sowohl über Aluminiumamalgan als auch über metallischem Ca destilliertes Methanol relativ zu hohe Leitwerte hat. Offenbar gehen Methylate mit über. Wegen der sehr kleinen Dissoziationskonstanten des 2,6-Dinitrophenols in reinem Methanol mußte aber ein Lösungsmittel mit vernachlässigbar kleinen basischen Verunreinigungen hergestellt werden, da man sonst zu hohe $\alpha$-Werte messen würde.

Wenn man berücksichtigt, daß das System Wasser-Methanol kein Azeotrop bildet, so ist es schon möglich, durch mehrfache, langsame Destillation an einer Kolonne eine weitgehende Trennung zu erzielen. Zwischen den einzelnen Destillationen muß die Kolonne im Stickstoffstrom getrocknet werden. Zusätzlich kann man nach dem Vorschlag von Kortüm und Buck (12) auch durch das Destillat jeweils noch einen langsamen, getrockneten Stickstoffstrom leiten. Schließlich wurde auch die in die Umlaufapparatur zugegebene Pikrinsäure gut getrocknet und die Umlaufapparatur selbst ausgeheizt und im nach der oben beschriebenen Methode getrockneten Stickstoffstrom abgekühlt. Auf diese Weise wurden dieselben Dichtewerte für das Methanol erzielt, wie sie bei Kortüm und Buck angegeben werden. ($d_4^{25} = 0{,}78656\ \text{g/cm}^3$)

Bei der Genauigkeit der Dichtemessungen dürfte das einem maximalen Wassergehalt von ca. 0,0033 Gew.% entsprechen. Auf die Beseitigung dieser letzten Wasserspuren mußte aus den oben erwähnten Gründen verzichtet werden.

c) Herstellung der Lösungen

Das 2,6-Dinitrophenol wurde auf einer Mikrowaage (Bunge, Hamburg) eingewogen und mit dem Wägeglas in den mit Stickstoff gefüllten Lösungskolben geworfen. Der Waageninnenraum wurde mit $CaCl_2$ getrocknet. Die größeren Gewichte (500 bis 100 mg) des in der Waa-

ge aufbewahrten Satzes wurden vorher nach dem Verfahren von Ostwald und Luther (18), die kleineren Gewichte (unter 100 mg) nach dem von Kohlrausch (19) geeicht. Beim zweiten Verfahren wurde das nach dem ersten ermittelte wahre Gewicht des 100 mg-Stückes zugrunde gelegt.

Die Lösungsmittel wurden direkt in die Kolben hineindestilliert. Ihre Menge und der Molenbruch der Gemische wurden ebenfalls gravimetrisch ermittelt und dann mit der Dichte bei 25°C auf das Volumen umgerechnet. Bei sehr verdünnten Lösungen wurde die Dichte des Lösungsmittels für die Ausrechnung der Konzentrationen benutzt.

Zur Herstellung der alkalischen Lösungen wurden die 2,6-Dinitrophenol-Lösungen mit den entsprechenden Lösungsmittelgemischen verdünnt und dann mit festem NaOH (p.a. Merck) alkalisch gemacht (Alkaliüberschuß jeweils etwa $10^{-3}$ n). Die alkoholischen Lösungen wurden mit einer ungefähr bekannten Menge metallischen Natriums alkalisch gemacht. Das Natrium wurde zuvor kurz in reines Methanol getaucht. Auch hier reichte eine $CH_3O^-$- Konzentration von $10^{-3}$ n bei weitem aus, um die Hydrolyse unter 0,01 % zurückzudrängen. Im letzten Fall ist jedoch zu beachten, daß das Na nicht in der Lösung aufgelöst werden darf. Der dabei entstehende Wasserstoff könnte sonst das 2,6-Dinitrophenol reduzieren.

Bei sämtlichen Wägungen mußte die Auftriebskorrektur berücksichtigt werden.

Die Temperatur des Wägeraumes wurde auf 25°C konstant gehalten.

3.) Durchführung und Auswertung der Messungen

Bei der Konzentrationsbestimmung eines farbigen Ions ist die Extinktion dem Produkt aus Dissoziationsgrad $\alpha$ und eingewogener Konzentration c proportional, wenn der undissoziierte Stoff im Meßbereich nicht absorbiert.

$$E \equiv \log \Phi_0/\Phi = \varepsilon \cdot d \cdot \alpha \cdot c \qquad 1$$

Diese Bedingung ist für das 2,6-Dinitrophenol bei der Hg-Linie 4358 Å erfüllt, wie ein Vergleich der beiden Spektren zeigt (einmal wurden hierfür die wässerige alkalische und zum anderen die mit HCl angesäuerte Dinitrophenollösung gegen Wasser gemessen). Die Anwendung des v. Halban-Zimpelmann'schen Verfahrens+)(20) ist nicht notwendig.

Gleichung 1 enthält noch 2 Unbekannte ( $\varepsilon$ und $\alpha$ ).

Zur Eliminierung von $\varepsilon$ vergleicht man die Messungen der Säure jeweils mit der Messung einer alkalischen Lösung, in der vollständige Dissoziation vorliegt. Obwohl nach der Rechnung in reinem Wasser und reinem Methanol bereits ein Alkaliüberschuß von $10^{-6}$n bezw. von $10^{-5}$n ausreicht, um die Solvolyse auf 0,01 % zurückzudrängen, wurde als Vergleich stets eine $10^{-3}$n alkalische Lösung verwendet. Besonders genaue Ergebnisse erhält man, wenn die Extinktionen der zu vergleichenden Lösungen sehr dicht beieinander liegen. Diese Abstimmung der beiden Extinktionen aufeinander läßt sich jedoch nicht immer verwirklichen; denn sie ist nur dann sinnvoll, wenn durch die zugehörigen Manipulationen keine größeren systematischen Fehler eingebracht werden.

Es ergeben sich so für jede Messung zwei Gleichungen, aus denen sich $\alpha$ berechnen läßt.

$$E_1 = \varepsilon \cdot d \cdot \alpha \cdot c_1 \qquad 2$$

$$E_2 = \varepsilon \cdot d \cdot c_2 \qquad 3$$

$$\alpha = \frac{E_1 \cdot c_2}{E_2 \cdot c_1} \qquad 4$$

Mit $\alpha$ läßt sich die klassische Dissoziationskonstante direkt ausrechnen.

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_o \qquad 5$$

Zur thermodynamischen Dissoziationskonstanten gelangt man mit Hilfe der nach der Debye-Hückel-Theorie (9) berechneten Aktivitätskoeffizienten

+) H.v. Halban u. E. Zimpelmann, Z. physik.-Chem. 117, 461 (1925)

$$K_a = f_{\pm}^2 \cdot K_c \qquad 6$$

$$\log f_{\pm} = -B\sqrt{\alpha\, c} \qquad 7$$

$$B = \frac{(\Sigma \nu_i z_i^2)^{3/2}}{\Sigma \nu_i} \cdot \frac{1{,}283 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}}$$

Die Anwendung der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung ist hier nicht notwendig, da die Korrekturen außerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Die Messungen wurden bei 25° C durchgeführt.

Zur Ausnutzung der vollen Genauigkeit muß der Bereich des kleinsten Fehlers in der Extinktion gefunden werden. Für Messungen mit dem rotierenden Sektor wird $dE/E$ am kleinsten bei der Extinktion 0,4343.

$$\frac{dE}{E} = \frac{0{,}4343}{2 \cdot x - x \cdot \log x} \cdot dx \qquad 8 \qquad (21)$$

x= Teilkreisablesung des Sektors. in %.

Auch diese Bedingung läßt sich in vielen Fällen nur annähernd und zuweilen überhaupt nicht erfüllen. Besonders in reinem Methanol und in den alkoholreichen Mischungen ist die Dissoziationskonstante so klein, daß nicht im günstigsten Extinktionsbereich gemessen werden kann, weil die dafür erforderlichen Konzentrationen außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Lambert-Beer'schen Gesetzes liegen würden. Wegen der hohen Durchlässigkeiten dieser Lösungen selbst bei Konzentrationen in der Größenordnung von $10^{-3}$n müssen die Messungen jeweils bereits mit einer bestimmten, vorgegebenen Sektoröffnung begonnen werden. Die Schichtdicke läßt sich auch nicht beliebig steigern, wenn eine schnelle und gleichmäßige Temperierung der Küvetten gewährleistet sein soll. Aus diesen Gründen sind die in Methanol und methanolreichen Mischungen bestimmten Konstanten schon aus rein meßtechnischen Gründen mit größeren Fehlern behaftet.

Die Messungen bis 55 Mol-% Methanol wurden in einer Doppelküvette der Schichtdicke 1 cm und die oberhalb 55 Mol-% Methanol in einer Dreifachküvette mit 3 cm Schichtdicke durchgeführt. Die Differenzen der Schichtdicken der einzelnen zur Doppel- bezw. Dreifachküvette gehörenden Einheiten sollen nach den Angaben der Herstellerfirma (Hellma, Müllheim/Baden) untereinander kleiner als 0,01 % sein.

4.) Meßergebnisse

Die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten notwendigen Dielektrizitätskonstanten wurden der Arbeit von Albright und Gosting (22) entnommen. Sie stimmen bis auf maximal 0,15 % mit den von Jones und Davies (23) gemessenen Werten überein. Kortüm und Buck (12) verwendeten die von Akerlöf (24) angegebenen Dielektrizitätskonstanten, die aus Messungen bei 20° C und 30° C interpoliert wurden.
Die Leitfähigkeitsmessungen wurden deswegen nochmals mit den jüngeren und zuverlässigeren Dielektrizitätskonstanten ausgewertet. Beim späteren Vergleich der konduktometrischen mit den optisch ermittelten Ergebnissen liegen diese erneut berechneten Dissoziationskostanten den dargestellten Kurven zugrunde. Die Abweichungen wurden dadurch etwas vergrößert.

Tabelle 1

2,6-Dinitrophenol in Wasser

$\varepsilon$ = 78,48 d= 1 cm
t= 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Lösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $7{,}741 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}2975 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 38,218 | 42,602 |
| | 38,206 | 42,596 |
| | 38,202 | 42,594 |
| | 38,198 | 42,588 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 38,206 | 42,595 |
| Extinktion | 0,41787 | 0,37064 |

$K_a = 1{,}981 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Wiederholung von Messung 1 nach einem Tag

$\epsilon$ = 78,48 d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $7{,}741 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}2975 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 38,208 | 42,598 |
| | 38,202 | 42,584 |
| | 38,194 | 42,580 |
| | 38,196 | 42,586 |
| | 38,200 | 42,582 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 38,200 | 42,586 |
| Extinktion | 0,41794 | 0,37073 |

$K_a = 1{,}986 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3

2,6-Dinitrophenol in Wasser

$\epsilon$ = 78,48 d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}2153 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}2891 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 23,380 | 26,952 |
| | 23,374 | 26,942 |
| | 23,374 | 26,940 |
| | 23,366 | 26,944 |
| | 23,366 | 26,938 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 23,372 | 26,943 |
| Extinktion | 0,63120 | 0,56956 |

$K_a = 2{,}013 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Wiederholung von Messung 3 am folgenden Tag

$\varepsilon$ = 78,48 d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}2153 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}72891 \cdot 10^{-4}$ |
| % Durchlässigkeit | 23,422 | 26,418 |
| | 23,418 | 26,914 |
| | 23,428 | 26,920 |
| | 23,432 | 26,924 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 23,425 | 26,919 |
| Extinktion | 0,63032 | 0,56994 |

$K_a = 1{,}994 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Zweite Wiederholung von Messung 3 nach 2 Tagen

$\varepsilon$ = 78,48 d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}2153 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}2891 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 23,430 | 26,928 |
| | 23,430 | 26,924 |
| | 23,420 | 26,918 |
| | 23,440 | 26,928 |
| | 23,440 | 26,920 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 23,432 | 26,924 |
| Extinktion | 0,63142 | 0,56965 |

$K_a = 2{,}014 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Die Lösung wurde etwa 4 Wochen aufbewahrt.

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm
t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $8{,}5025 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}0550 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 31,460 | 28,320 |
| | 31,220 | 28,204 |
| | 31,380 | 28,320 |
| | 31,304 | 28,212 |
| | 31,212 | 28,204 |
| | 31,368 | 28,260 |
| | 31,164 | 28,156 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 31,301 | 28,239 |
| Extinktion | 0,50444 | 0,54914 |

$K_a = 2{,}039 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7

2,6-Dinitrophenol in Wasser

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm
t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $8{,}6022 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}0214 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 31,088 | 28,444 |
| | 31,012 | 28,390 |
| | 31,086 | 28,408 |
| | 30,916 | 28,320 |
| | 30,984 | 28,370 |
| | 31,068 | 28,404 |
| | 30,944 | 28,336 |
| | 30,948 | 28,354 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 31,006 | 28,378 |
| Extinktion | 0,50855 | 0,54702 |

$K_a = 2{,}016 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8

2,6-Dinitrophenol in Wasser

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9{,}9457 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}1661 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 26,950 | 27,728 |
| | 27,052 | 27,768 |
| | 26,964 | 27,736 |
| | 27,028 | 27,668 |
| | 26,904 | 27,708 |
| | 26,980 | 27,764 |
| | 26,932 | 27,712 |
| | 26,932 | 27,708 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 26,968 | 27,724 |
| Extinktion | 0,59615 | 0,55714 |

$K_a = 2{,}001 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 9

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Wiederholung von Messung 8. Kathodenspannung an den Multipliern von 600 V auf 700 V erhöht.

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9{,}9457 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}1661 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 27,012 | 27,768 |
| | 27,012 | 27,744 |
| | 27,060 | 27,792 |
| | 27,036 | 27,780 |
| | 27,092 | 27,816 |
| | 26,812 | 27,666 |
| | 27,008 | 27,740 |
| | 26,996 | 27,740 |

Fortsetzung von Tabelle 9:

| | | |
|---|---|---|
| | 26,924 | 27,732 |
| | 26,876 | 27,668 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 26,993 | 27,745 |
| Extinktion | 0,56875 | 0,55682 |

$K_a = 2{,}000 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 10

2,6-Dinitrophenol in Wasser

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9{,}3564 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}9801 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 28,708 | 28,676 |
| | 28,716 | 28,704 |
| | 28,740 | 28,708 |
| | 28,710 | 28,680 |
| | 28,632 | 28,652 |
| | 28,636 | 28,664 |
| | 28,740 | 28,708 |
| | 28,660 | 28,676 |
| | 28,620 | 28,632 |
| | 28,656 | 28,664 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 28,685 | 28,676 |
| Extinktion | 0,54235 | 0,54248 |

$K_a = 2{,}008 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Wiederholung von Messung 10

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9{,}3564 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}9801 \cdot 10^{-5}$ |

| | | |
|---|---|---|
| % Durchlässigkeit | 28,616 | 28,616 |
| | 28,724 | 28,724 |
| | 28,684 | 28,634 |
| | 28,700 | 28,680 |
| | 28,700 | 28,660 |
| | 28,642 | 28,628 |
| | 28,636 | 28,616 |
| | 28,562 | 28,588 |
| | 28,516 | 28,548 |
| | 28,582 | 28,600 |
| | 28,516 | 28,564 |
| | 28,544 | 28,586 |
| | 28,556 | 28,588 |
| | 28,564 | 28,596 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 28,611 | 28,616 |
| Extinktion | 0,54347 | 0,54339 |
| | $K_a = 2,012 \cdot 10^{-4}$ | |

Tabelle 12

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Zweite Wiederholung von Messung 10

$\varepsilon = 78,48$ d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9,3564.10^{-5}$ | $6,9801.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 28,792 | 28,748 |
| | 28,838 | 28,748 |
| | 28,768 | 28,660 |
| | 28,740 | 28,646 |
| | 28,786 | 28,708 |
| | 28,786 | 28,708 |
| | 28,728 | 28,612 |
| | 28,712 | 28,608 |
| | 28,780 | 28,664 |
| | 28,732 | 28,646 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 28,766 | 28,685 |

Fortsetzung von Tabelle 12:

| | | |
|---|---|---|
| Extinktion | 0,54112 | 0,54235 |

$K_a = 1{,}989 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13

2,6-Dinitrophenol in Wasser

Dritte Wiederholung von Messung 10 nach einer Woche

$\varepsilon = 78{,}48$ d = 1 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $9{,}3564 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}9801 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 28,624 | 28,644 |
| | 28,588 | 28,632 |
| | 28,660 | 28,664 |
| | 28,516 | 28,532 |
| | 28,516 | 28,520 |
| | 28,624 | 28,644 |
| | 28,548 | 28,540 |
| | 28,504 | 28,520 |
| | 28,580 | 28,580 |
| | 28,480 | 28,500 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 28,564 | 28,578 |
| Extinktion | 0,54418 | 0,54397 |

$K_a = 2{,}015 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 14

2,6-Dinitrophenol in 9,0936 Mol % Methanol

$\varepsilon = 72{,}13$ d = 1 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}4981 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}6520 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 19,076 | 25,840 |
| | 19,056 | 25,776 |
| | 19,104 | 25,884 |
| | 19,104 | 25,868 |
| | 19,060 | 25,784 |

Fortsetzung von Tabelle 14:

| | | |
|---|---|---|
| | 19,072 | 25,800 |
| | 19,056 | 25,776 |
| | 19,148 | 25,884 |
| | 19,032 | 25,776 |
| | 19,032 | 25,744 |
| | 19,074 | 25,800 |
| | 19,072 | 25,796 |
| | 19,072 | 25,788 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 19,074 | 25,809 |
| Extinktion | 0,71956 | 0,58823 |

$K_a = 1{,}539 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15

2,6-Dinitrophenol in 10,224 Mol % Methanol

$\varepsilon = 71{,}38$ d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}3501 \cdot 10^{-4}$ | $6{,}4114 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 20,360 | 30,824 |
| | 20,296 | 30,784 |
| | 20,388 | 30,892 |
| | 20,388 | 30,844 |
| | 20,380 | 30,844 |
| | 20,476 | 30,920 |
| | 20,356 | 30,800 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 20,378 | 30,844 |
| Extinktion | 0,69085 | 0,51083 |

$K_a = 1{,}517 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16

2,6-Dinitrophenol in 23,093 Mol % Methanol

$\varepsilon = 63{,}29$ d = 1 cm

t = 25,00° C

Fortsetzung von Tabelle 16:

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $2{,}0034.10^{-4}$ | $1{,}0358.10^{-4}$ |
| % Durchlässigkeit | 15,770 | 14,736 |
| | 15,776 | 14,740 |
| | 15,860 | 14,780 |
| | 15,856 | 14,776 |
| | 15,728 | 14,632 |
| | 15,782 | 14,752 |
| | 15,768 | 14,724 |
| | 15,740 | 14,700 |
| | 15,816 | 14,752 |
| | 15,752 | 14,716 |
| | 15,776 | 14,736 |
| | 15,768 | 14,728 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 15,774 | 14,731 |
| Extinktion | 0,80205 | 0,83177 |

$K_a = 9{,}615 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 17

2,6-Dinitrophenol in 29,185 Mol % Methanol

$\varepsilon = 59{,}89$ d = 1 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}6868.10^{-4}$ | $9{,}4199.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 20,812 | 17,036 |
| | 20,920 | 17,088 |
| | 20,876 | 17,060 |
| | 20,876 | 17,056 |
| | 20,920 | 17,076 |
| | 20,772 | 17,028 |
| | 20,732 | 17,008 |
| | 20,852 | 17,044 |
| | 20,840 | 17,036 |
| | 20,800 | 17,032 |
| | 20,808 | 17,034 |

Fortsetzung von Tabelle 17:

| | | |
|---|---|---|
| | 20,896 | 17,064 |
| | 20,876 | 17,052 |
| | 20,848 | 17,040 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 20,845 | 17,047 |
| Extinktion | 0,68100 | 0,76836 |

$K_a = 7{,}933 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 18

2,6-Dinitrophenol in 54,345 Mol % Methanol

$\varepsilon = 48{,}01$ d = 1 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}6373 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}8041 \cdot 10^{-4}$ |
| % Durchlässigkeit | 34,820 | 33,756 |
| | 34,832 | 33,768 |
| | 34,652 | 33,556 |
| | 34,692 | 33,616 |
| | 34,600 | 33,524 |
| | 34,708 | 33,756 |
| | 34,580 | 33,520 |
| | 34,700 | 33,688 |
| | 34,644 | 33,528 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 34,692 | 33,634 |
| Extinktion | 0,45977 | 0,47322 |

$K_a = 2{,}856 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 19

2,6-Dinitrophenol in 54,345 Mol % Methanol

$\varepsilon = 48{,}01$ d = 1 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}9067 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}8232 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 31,258 | 33,444 |

Fortsetzung von Tabelle 19:

| | | |
|---|---|---|
| | 31,260 | 33,460 |
| | 31,276 | 33,532 |
| | 31,352 | 33,620 |
| | 31,312 | 33,572 |
| | 31,314 | 33,572 |
| | 31,408 | 33,632 |
| | 31,370 | 33,620 |
| | 31,290 | 33,560 |
| | 31,260 | 33,460 |
| | 31,256 | 33,444 |
| | 31,256 | 33,444 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 31,301 | 33,530 |
| Extinktion | 0,50444 | 0,47457 |

$K_a = 2{,}863 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 20

2,6-Dinitrophenol in 58,038 Mol % Methanol

$\varepsilon = 46{,}52$ d = 3 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}6572 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}7609 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 5,508 | 21,936 |
| | 5,512 | 21,940 |
| | 5,456 | 21,860 |
| | 5,452 | 21,860 |
| | 5,452 | 21,856 |
| | 5,464 | 21,864 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 5,474 | 21,886 |
| Extinktion | 1,2617 | 0,65983 |

$K_a = 2{,}378 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 21

2,6-Dinitrophenol in 58,038 Mol % Methanol

$\varepsilon$ = 46,52 d = 3 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1,2389.10^{-4}$ | $2,4108.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 8,760 | 26,664 |
| | 8,864 | 26,776 |
| | 8,888 | 26,796 |
| | 8,832 | 26,728 |
| | 8,880 | 26,780 |
| | 8,828 | 26,728 |
| | 8,872 | 26,776 |
| | 8,824 | 26,724 |
| | 8,868 | 26,776 |
| | 8,832 | 26,732 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 8,8448 | 26,748 |
| Extinktion | 1,0533 | 0,57271 |

$K_a = 2,388 . 10^{-5}$

Tabelle 22

2,6-Dinitrophenol in 70,168 Mol % Methanol

$\varepsilon$ = 42,25 d = 3 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $2,6384.10^{-4}$ | $4,7305.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 7,060 | 7,696 |
| | 7,056 | 7,692 |
| | 7,062 | 7,704 |
| | 7,048 | 7,684 |
| | 7,060 | 7,696 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 7,0572 | 7,6944 |
| Extinktion | 1,1514 | 1,1138 |

$K_a = 1,067 . 10^{-5}$

Tabelle 23

2,6-Dinitrophenol in 70,168 Mol % Methanol

$\varepsilon$ = 42,25 d = 3 cm
t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $2{,}6392.10^{-4}$ | $4{,}7305.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 7,108 | 7,660 |
| | 7,132 | 7,668 |
| | 7,100 | 7,656 |
| | 7,084 | 7,648 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 7,106 | 7,658 |
| Extinktion | 1,1483 | 1,1162 |

$K_a = 1{,}056 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 24

2,6-Dinitrophenol in 72,828 Mol % Methanol

$\varepsilon$ = 41,36 d = 3 cm
t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslosung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $5{,}4069.10^{-4}$ | $1{,}9385.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 3,332 | 37,836 |
| | 3,344 | 37,920 |
| | 3,332 | 37,840 |
| | 3,344 | 37,940 |
| | 3,340 | 37,900 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 3,3384 | 37,887 |
| Extinktion | 1,47646 | 0,42151 |

$K_a = 9{,}273 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 25

2,6-Dinitrophenol in 90,468 Mol % Methanol

$\varepsilon$ = 35,70 d = 3 cm
t = 25,00° C

Fortsetzung von Tabelle 25:

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}1332.10^{-3}$ | $1{,}9551.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 12,328 | 36,072 |
| | 12,268 | 36,024 |
| | 12,360 | 36,180 |
| | 12,272 | 36,032 |
| | 12,320 | 36,044 |
| | 12,220 | 36,020 |
| | 12,348 | 36,112 |
| | 12,316 | 36,060 |
| | 12,328 | 36,064 |
| | 12,260 | 36,032 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 12,302 | 36,063 |
| Extinktion | 0,91002 | 0,44293 |

$K_a = 1{,}408 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 26

2,6-Dinitrophenol in 90,468 Mol % Methanol

$\varepsilon = 35{,}70$ d = 3 cm

t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}2985.10^{-3}$ | $5{,}3289.10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 10,840 | 6,100 |
| | 10,816 | 6,060 |
| | 10,848 | 6,100 |
| | 10,852 | 6,104 |
| | 10,848 | 6,100 |
| | 10,892 | 6,168 |
| | 10,828 | 6,088 |
| | 10,824 | 6,084 |
| | 10,840 | 6,096 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 10,843 | 6,100 |
| Extinktion | 0,96485 | 1,21467 |

$K_a = 1{,}363 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 27

2,6-Dinitrophenol in 96,802 Mol % Methanol

$\varepsilon = 33{,}66$ d = 3 cm t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $8{,}5530 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3745 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit (Wegen der hohen Durchlässigkeit der Meßlösung mußte jeweils eine Sektoreinstellung vorgegeben werden) | 54,260 | 41,580 |
| | 54,400 | 41,710 |
| | 54,180 | 41,450 |
| | 54,270 | 41,590 |
| | 54,300 | 41,600 |
| | 54,350 | 41,630 |
| | 54,200 | 41,480 |
| | 54,320 | 41,610 |
| | 54,250 | 41,570 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 54,281 | 41,580 |
| Extinktion | 0,26534 | 0,38112 |

$K_a = 1{,}055 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 28

2,6-Dinitrophenol in 96,802 Mol % Methanol

$\varepsilon = 33{,}66$ d = 3 cm t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}2652 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3745 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit | 46,616 | 41,268 |
| | 46,548 | 41,452 |
| | 46,824 | 41,456 |
| | 46,872 | 41,544 |
| | 46,868 | 41,476 |
| | 46,988 | 41,696 |
| | 46,548 | 41,400 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 46,752 | 41,470 |

Fortsetzung von Tabelle 28:

| | | |
|---|---|---|
| Extinktion | 0,33020 | 0,38227 |

$K_a = 1{,}092 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 29

2,6-Dinitrophenol in 100 Mol % Methanol

$\varepsilon = 32{,}66$ d = 3 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}4886 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}3857 \cdot 10^{-5}$ |
| % Durchlässigkeit (Es mußte eine bestimmte Sektoreinstellung vorgegeben werden.) | 73,26 | 18,06 |
| | 73,31 | 18,08 |
| | 73,34 | 18,11 |
| | 73,29 | 18,07 |
| | 73,26 | 18,05 |
| | 73,25 | 18,05 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 73,285 | 18,07 |
| Extinktion | 0,13499 | 0,74304 |

$K_a = 2{,}498 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 30

2,6-Dinitrophenol in 100 Mol % Methanol

$\varepsilon = 32{,}66$ d = 3 cm, t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1{,}1221 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}8500 \cdot 10^{-6}$ |
| % Durchlässigkeit (Es mußte mit bestimmter Sektoreinstellung begonnen werden) | 76,81 | 65,10 |
| | 76,75 | 64,91 |
| | 76,78 | 65,04 |
| | 76,78 | 65,04 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 76,78 | 65,023 |
| Extinktion | 0,11475 | 0,18694 |

$K_a = 2{,}59 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 31

2,6-Dinitrophenol in 100 Mol % Methanol

Wiederholung von Messung 30.

$\varepsilon$ = 32,66 d = 3 cm
t = 25,00° C

| | Meßlösung | alkalische Vergleichslösung |
|---|---|---|
| Konzentration (mol/l) | $1,1221.10^{-3}$ | $8,8500.10^{-6}$ |
| % Durchlässigkeit (Es mußte eine bestimmte Sektoreinstellung vorgegeben werden). | 77,16<br>77,13<br>77,09<br>77,02 | 64,96<br>64,92<br>64,88<br>64,88 |
| Mittelwert der Durchlässigkeit % | 77,10 | 64,91 |
| Extinktion | 0,11295 | 0,18694 |

$K_a = 2,487 . 10^{-8}$

Die Werte innerhalb der einzelnen Meßreihen weisen relativ große Streuungen auf. Diese sind jedoch im Hinblick auf die erwünschte hohe Genauigkeit nicht beunruhigend, da sich die Werte der jeweiligen Meßpaare fast ausschließlich um entsprechende Beträge in der gleichen Richtung ändern. Aus diesem Grunde kann man sich auch bei der Ausrechnung der Konstanten die Auswertung jedes einzelnen Meßpaares sparen. Man kann die Konstanten mit den Mittelwerten der entsprechenden Meßreihen ausrechnen.

Tabelle 32

$K_a.10^4$ nach Auswertung der einzelnen in Tabelle 11 aufgeführten Meßpaare.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2,011 | 2,011 | 1,997 | 2,005 |
| 2,000 | 2,007 | 2,005 | 2,018 |
| 2,020 | 2,016 | 2,024 | 2,023 |
| 2,020 | 2,020 | | |

Mittelwert: 2,013 $\pm$ 0,4 %

Als Beispiel wurden die Paare der in Tabelle 11 aufgeführten Meßreihe einzeln ausgewertet. Die Konstanten und der Mittelwert sind in Tabelle 32 zusammengestellt. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt 0,4 %. Dieser Fehler ist nur wenig kleiner als derjenige, der sich bei der Fehlerbetrachtung im folgenden Abschnitt für die in wässeriger Lösung bestimmten Konstanten berech-

nen läßt. Damit dürfte das Vorgehen nach dem oben beschriebenen Auswertungsverfahren gerechtfertigt sein.

Die wässerigen Lösungen wurden eingehend untersucht. Vor allem sollten damit Anhaltspunkte für die Zuverlässigkeit der Meßwerte in den Mischungen gewonnen werden; denn einerseits ist es nicht möglich, schnell große Lösungsmittelmengen guter Qualität herzustellen bezw. eine bestimmte Lösungsmittelzusammensetzung zu reproduzieren, und andererseits könnten länger aufbewahrte Lösungsmittel den gestellten Anforderungen schon nicht mehr genügen.

Die Reproduzierbarkeit der Konstanten bei Messungen an derselben Lösung zeigen die Meßreihen 1 und 2; 3, 4 und 5; 8 und 9; 10, 11, 12 und 13. Mit der Erhöhung der Zahl der Messungen wird die Reproduzierbarkeit erwartungsgemäß immer besser. Sie entspricht den gestellten Bedingungen und ist um Weniges besser als bei Messungen an verschiedenen Lösungen. Bemerkenswert ist, daß auch die Lösung, die eine Woche lang aufbewahrt wurde, noch eine brauchbare Konstante liefert (Meßreihe 13). Erst bei einer 4 Wochen alten Lösung läßt sich eine deutliche Erhöhung der Dissoziationskonstanten beobachten (Meßreihe 6). Diese Erhöhung dürfte auf den Austausch von Alkali-Ionen im Glas durch $H^+$-Ionen zurückzuführen sein. Dieser Effekt läßt sich auch durch Vorbehandeln mit Chromschwefelsäure und nachfolgendes längeres Ausdämpfen der Lösungskolben nicht ganz beseitigen. Nach einer Woche ist die nachdiffundierte Alkalimenge offenbar noch zu klein, um sich innerhalb der Meßgenauigkeit bemerkbar zu machen. In den Mischungen nimmt der Alkalionenaustausch mit zunehmendem Methanolgehalt ab, sein Einfluß auf die Dissoziation wächst jedoch besonders in alkoholreichen Gemischen stark an.

In der Meßreihe 9 konnte gezeigt werden, daß für die Schaffung der günstigsten Meßbedingungen die Spannung an den Empfängern innerhalb bestimmter Grenzen bedenkenlos geändert werden kann. Bei hohen Beleuchtungsstärken des einen Empfängers (elektrischer Nullabgleich des Meßinstrumentes) wurde früher eine scheinbare Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Empfängerspannung beobachtet, wenn die Extinktionen von Meß- und alkalischer Vergleichslösung nicht nahezu gleich waren. Dies konnte nach eingehenden Untersuchungen damit erklärt werden, daß der Photostrom in bestimmten Bereichen der Beleuchtungsstärke nicht mehr proportional ist. (1) Durch die Verwendung eines Graukeiles (optischer Nullabgleich des Meßinstrumentes) und die damit verbundene Schwächung des Meß-

lichtes wurde der lineare Bereich auch für höhere Spannungen wieder erreicht. Alle vorliegenden Messungen wurden auf diese Weise durchgeführt.

Schließlich muß noch erwähnt werden, daß man offenbar auch bei größeren Extinktionsdifferenzen zwischen Meß- und Vergleichslösung Konstanten hoher Präzision mißt. Das beruht offenbar auf der guten Monochromasie des Meßlichtes, die durch den zusätzlichen Einbau eines der Meßlinie entsprechenden Farbfilters vor dem Eintrittsspalt des Doppelmonochromators bedingt war.

Diese erwähnte hohe Präzision ist insofern bedeutsam, als es in den Mischungen nicht immer gelungen ist, die beiden Extinktionen einander anzugleichen. Eine nachträgliche Substanzzuwaage bezw. eine Verdünnung der Lösungen wurde in solchen Fällen unterlassen, weil dabei größere, unübersehbare Fehler eingebracht werden könnten.

In der folgenden Tabelle 33 sind die Meßwerte zusammengestellt.

Tabelle 33

Zusammenstellung der Meßergebnisse für das 2,6-Dinitrophenol im System Wasser-Methanol. (t=25,00°C)

| Mol % Methanol | $\varepsilon$ | $\frac{10^2}{\varepsilon}$ | d (cm) | $K_a$ | Mittelwert von $K_a$ | log $K_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 78,48 | 1,274 | 1 | $1,981.10^{-4}$<br>$1,986.10^{-4}$<br>$2,013.10^{-4}$<br>$1,994.10^{-4}$<br>$2,014.10^{-4}$<br>$2,016.10^{-4}$<br>$2,001.10^{-4}$<br>$2,000.10^{-4}$<br>$2,008.10^{-4}$<br>$2,012.10^{-4}$<br>$1,989.10^{-4}$<br>$2,015.10^{-4}$ | $2,002.10^{-4}$ | -3,699 |
| 9,0936 | 72,13 | 1,386 | 1 | $1,539.10^{-4}$ | $1,539.10^{-4}$ | -3,813 |
| 10,224 | 71,38 | 1,401 | 1 | $1,517.10^{-4}$ | $1,517.10^{-4}$ | -3,819 |
| 23,093 | 63,29 | 1,580 | 1 | $9,615.10^{-5}$ | $9,615.10^{-5}$ | -4,017 |
| 29,185 | 59,89 | 1,670 | 1 | $7,933.10^{-5}$ | $7,933.10^{-5}$ | -4,101 |
| 54,345 | 48,01 | 2,083 | 1 | $2,856.10^{-5}$<br>$2,863.10^{-5}$ | $2,860.10^{-5}$ | -4,544 |
| 58,038 | 46,52 | 2,150 | 3 | $2,378.10^{-5}$<br>$2,388.10^{-5}$ | $2,383.10^{-5}$ | -4,623 |

Fortsetzung von Tabelle 33:

| Mol% Methanol | $\varepsilon$ | $\frac{10^2}{\varepsilon}$ | d (cm) | $K_a$ | Mittelwert von $K_a$ | log $K_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 70,168 | 42,25 | 2,367 | 3 | $1{,}067 \cdot 10^{-5}$ | | |
| | | | | $1{,}056 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}062 \cdot 10^{-5}$ | -4,974 |
| 72,828 | 41,36 | 2,418 | 3 | $9{,}273 \cdot 10^{-6}$ | $9{,}273 \cdot 10^{-6}$ | -5,033 |
| 90,468 | 35,70 | 2,801 | 3 | $1{,}408 \cdot 10^{-6}$ | | |
| | | | | $1{,}363 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}386 \cdot 10^{-6}$ | -5,858 |
| 96,802 | 33,60 | 2,971 | 3 | $1{,}055 \cdot 10^{-7}$ | | |
| | | | | $1{,}092 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}074 \cdot 10^{-7}$ | -6,969 |
| 100 | 32,66 | 3,062 | 3 | $2{,}498 \cdot 10^{-8}$ | | |
| | | | | $2{,}59 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}525 \cdot 10^{-8}$ | -7,598 |
| | | | | $2{,}487 \cdot 10^{-8}$ | | |

5.) Fehlerbetrachtung

Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist:

$$x_i = \sqrt{\frac{\Sigma(x^2)}{n-1}} \qquad 9$$

Für die in wässerigen Lösungen gemessenen Konstanten erhält man:

$$x_i = 0{,}012$$

$$\frac{x_i}{K_a} = 0{,}006$$

Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt:

$$x_m = \sqrt{\frac{\Sigma(x^2)}{n(n-1)}} = 0{,}0036$$

$$\frac{x_m}{K_a} = 0{,}0018$$

Bei Kenntnis des Fehlers der Extinktionsmessung kann man $\frac{dK_c}{K_c}$ auch aus der Messung einer einzigen Konstanten berechnen.

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{dE_1}{E_1} + \frac{dE_2}{E_2} \qquad 10$$

$$\frac{dK_c}{K_c} = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha} \qquad 11$$

Setzt man einmal willkürlich $\frac{dE_1}{E_1} = \frac{dE_2}{E_2} = 0{,}0005$ und verwendet einen bei den Messungen in wässerigen Lösungen ausgerechneten

mittleren Dissoziationsgrad $\alpha$ = 0,75, dann erhält man:

$$\frac{dK_c}{K_c} = 0{,}005$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus den 13 Meßreihen in Wasser berechneten $\frac{x_i}{K_a}$ gut überein. Dennoch dürfte $\frac{dE}{E}$ kleiner als 0,0005 sein; denn die Reproduzierbarkeit der Konstanten wird bei Messungen an der gleichen Lösung (vergl. Meßreihe 10,11, 12 und 13) besser. Sie dürfte innerhalb der einzelnen Meßreihen ein Optimum erreichen. Das bedeutet, daß die Streuungen der gemessenen Konstanten in erster Linie nicht durch das Apparative und durch die Meßmethodik verursacht werden. Es gelang also tatsächlich, die Meßgenauigkeit von der Apparatur und der Methode unabhängig zu machen. Allerdings wird die Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparatur nur wenig unterhalb der tatsächlich vorhandenen Meßfehler liegen. Ihre volle Ausschöpfung dürfte keine wesentliche Verbesserung der Meßergebnisse bringen.

Die Grenze der Meßgenauigkeit ist somit in den gemessenen Lösungen selbst zu suchen. Sie muß bei der Herstellung der Lösungsmittel bezw. der Lösungen, beim Einfüllen der Lösungen in die Küvetten, bei der Einwaage der Substanz oder aber bei der Temperierung der Meßlösungen zu finden sein. Welchem dieser möglichen Effekte das Hauptgewicht zukommt, läßt sich allerdings nicht entscheiden. Sicherlich wird jedoch die Meßgenauigkeit unabhängig von den apparativen Bedingungen bei Alkoholzusatz abnehmen. Besonders in den alkoholreichen Mischungen dürfte sie zum reinen Methanol hin stark abfallen.

## 6.) Diskussion der Meßergebnisse

Das konduktometrisch gemessene merkwürdige Dissoziationsverhalten des 2,6-Dinitrophenols in Wasser-Methanol- und Wasser-Äthanolgemischen (12) hat diese Arbeit veranlaßt. Es sollten die konduktometrischen Messungen mit Hilfe einer optischen Methode nachgeprüft werden, um etwaige systematische Fehler der Leitfähigkeitsmethode erkennen und evtl. ausschließen zu können.
Vergleicht man den mit den beiden Methoden erhaltenen Verlauf der Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit vom Molenbruch des Lösungsmittels miteinander, so stellt man fest, daß beide Kurven den gleichen allgemeinen Habitus zeigen. Zur Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen in reinem Methanol und in sehr alkoholreichen Mischungen wurde das Kohlrausch'sche Additivitätsgesetz verwendet, weil die Rechnung mit dem Fuoss-Kraus-Verfahren (25) wegen der kleinen gemessenen Leitfähigkeiten in diesem Gebiet versagt. Wie das Experiment zeigt, scheint diese Notlösung einigermaßen gerechtfertigt zu sein, obwohl die Differenzen zwischen theoretischer und experimenteller Grenzneigung der einzelnen Partner des Additivitätsgesetzes zum Teil recht beträchtlich sind. (26,27) Die hier verwendeten konduktometrischen und optischen Verfahren zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten sind sich also etwa ebenbürtig. (Abb. 1 u. 2), obwohl sie von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen. Bei Differenzen wird man den optischen Meßergebnissen den Vorzug geben müssen, weil der Ansatz für die Auswertung weniger Voraussetzungen enthält.
Im folgenden sei zunächst auf den Kurvenverlauf selbst und dann auf die Abweichungen der mit den beiden Methoden erhaltenen Werte voneinander eingegangen.

### a) Der Kurvenverlauf

Nach dem Born'schen Ansatz (28) sollte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der thermodynamischen Dissoziationskonstanten und den reziproken Dielektrizitätskonstanten bestehen.

$$\log K = c \cdot \frac{1}{\varepsilon} \qquad 12$$

Hiermit läßt sich der Kurvenverlauf aber nicht in Einklang bringen.
Verbindet man die Werte für die reinen Komponenten miteinander, so liegt die Kurve oberhalb der Born'schen Geraden. Um dies zu deuten, könnte man die Dissoziationsenergie nach Gurney (29) und Baughan (30

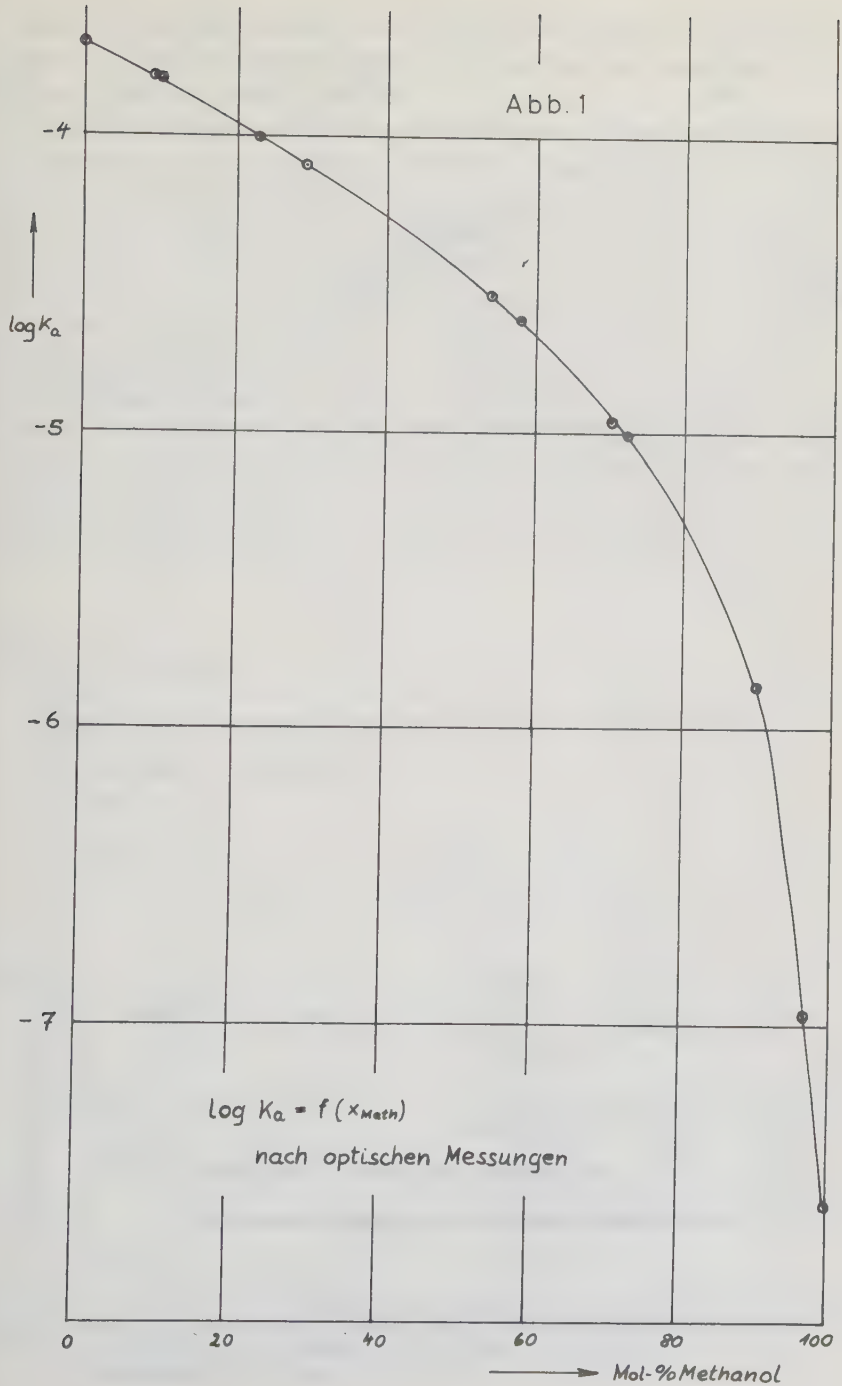


Abb. 1
-4
log $K_a$
-5
-6
-7
log $K_a$ = f ($x_{Meth}$)
nach optischen Messungen
0
20
40
60
80
100
Mol-% Methanol

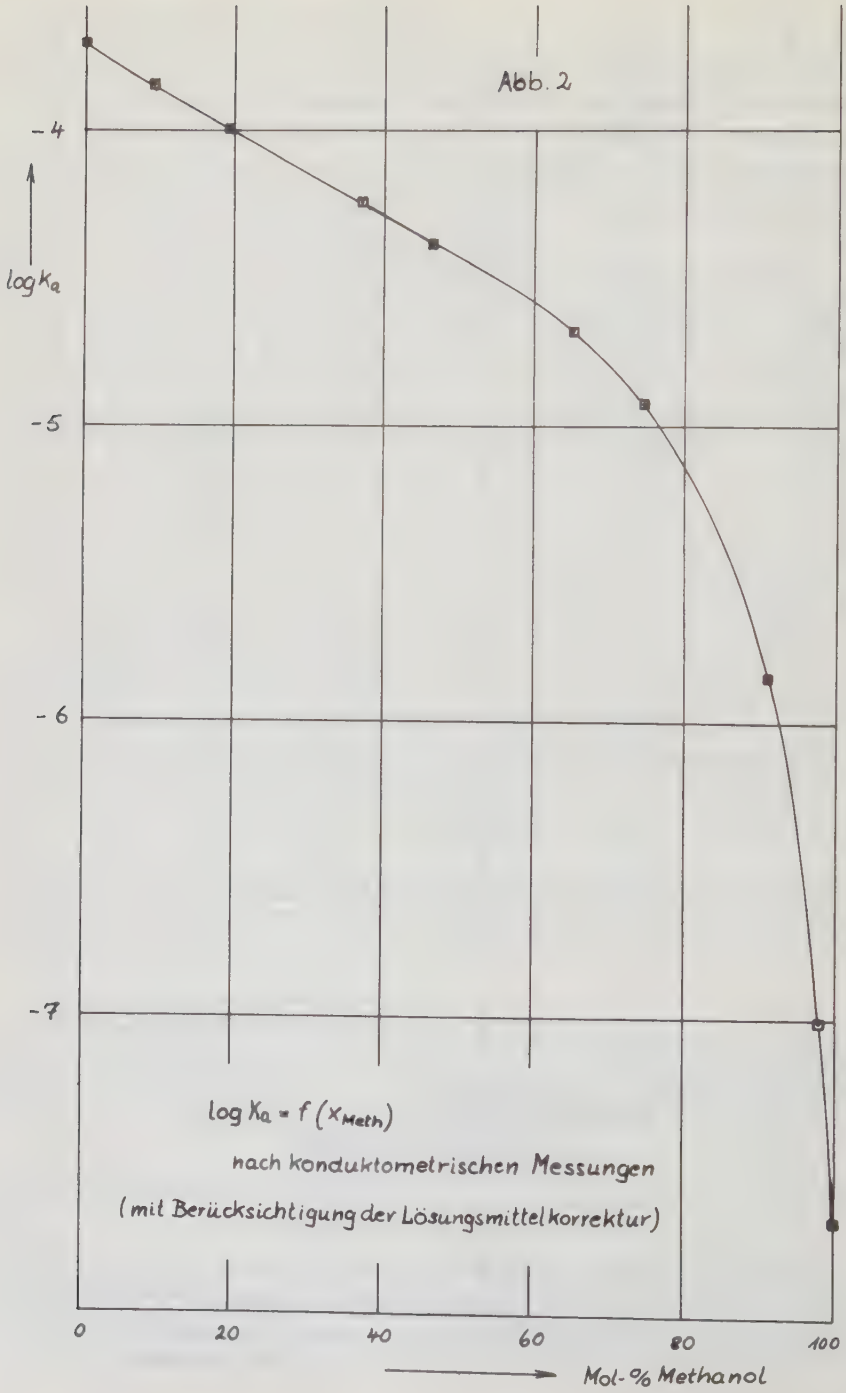
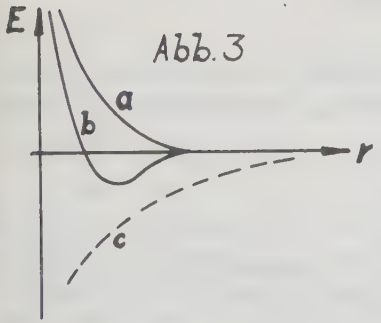
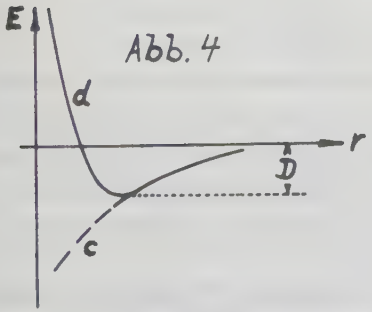


Abb. 2
-4
-5
-6
-7
log Ka
log Ka = f (xMeth)
nach konduktometrischen Messungen
(mit Berücksichtigung der Lösungsmittelkorrektur)
0
20
40
60
80
100
Mol-% Methanol

in einen elektrischen und einen nichtelektrischen Anteil zerlegen. Gurney legt diesem Schritt die folgenden Überlegungen über die Dissoziationsenergien zugrunde.

Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen sind sowohl auf Coulomb'sche als auch auf nichtelektrostatische Kräfte zurückzuführen. Die nichtelektrostatischen Kräfte tragen entweder nur zur Abstoßung (Kurve a) oder aber zur Abstoßung und Anziehung (Kurve b) bei (Abb. 3). Für die vollständige Potentialkurve muß dieser Anteil mit dem elektrostatischen (c) kombiniert werden. Addiert man den elektrostatischen Anteil c zu den Kurven a und b, so erhält man die Potentialkurven d (Abb. 4) bezw. e (Abb. 5) zwischen Ionen verschiedener Ladung. Die Tiefe der Potentialmulde entspricht dann jeweils der Dissoziationsenergie. Im Fall d ist die Tiefe des Minimums nur auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen. Die Kurve e entstand jedoch durch Kombination von c mit b, wobei die Kurve b bereits ein Minimum hatte. Die Tiefe der Potentialmulde setzt



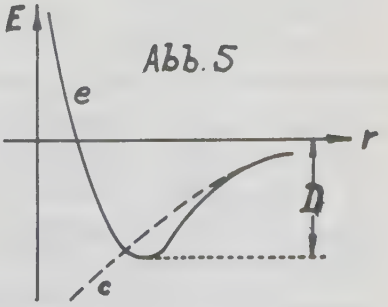




Abb. 3-5: Potentialverlauf zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen in Abhängigkeit vom Abstand r.

sich also hier aus zwei deutlich sichtbaren Anteilen zusammen. Man kann die Gesamtdissoziationsenergie folgendermaßen definieren:

$$D = D_{nichtel} + D_{el} = -R \cdot T \ln \frac{K}{C} \qquad 13$$

$$(K = C \cdot e^{-D/R \cdot T})$$

C = eine vom Lösungsmittel abhängige Konstante.

Die Bedeutung dieser Aufteilung liegt nach Gurney nun darin, daß der in den meisten Fällen größere nichtelektrostatische Anteil $D_{nichtel}$, der mit den bei elektrisch neutralen Atomen und Molekülen beobachteten Austauschkräften zu vergleichen ist, nur von der Art des Lösungsmittels nicht aber von der Temperatur abhängen soll, während sich der elektrische Anteil $D_{el}$ mit der Temperatur ändert.

Nach diesen Überlegungen kann man auch die Dissoziationskonstante in zwei Teile zerlegen. Entsprechend dem Zusammenhang zwischen Dissoziationsenergie und Dissoziationskonstante ergibt sich:

$$K = K_{nichtel} \cdot K_{el} = C \cdot e^{-\frac{(D_{nichtel} + D_{el})}{R \cdot T}} \qquad 14$$

Setzt man den Faktor C = 1 und logarithmiert, so läßt sich das Dissoziationsverhalten durch 2 Gleichungen beschreiben:

$$-R \cdot T \ln K_{el} = D_{el} \qquad 15$$

$$-R \cdot T \ln K_{nichtel} = D_{nichtel} \qquad 16$$

Ordnet man jetzt nur dem Logarithmus des elektrischen Anteils der Dissoziationskonstanten einen linearen Zusammenhang mit $1/\varepsilon$ zu, dann läßt sich die elektrische Nutzarbeit nach der Born'schen Gleichung berechnen.

$$\Delta G_{el} = -R \cdot T \cdot \ln K_{el} = \frac{e_o^2 \cdot N_L}{2 \cdot \varepsilon} \cdot \left( \frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right) = D_{el} \qquad 17$$

Somit sind $\ln K_{el}$ und $D_{el}$ lineare Funktionen von $1/\varepsilon$. Das bedeutet, daß der elektrostatische Anteil der Dissoziationsenergie nicht direkt, sondern lediglich über die Dk mit der Temperatur zusammenhängt. Da sich $\varepsilon$ linear mit der Temperatur ändert, lassen sich die Zusammenhänge von $D_{el}$ und $\ln K_{el}$ mit der Temperatur gut überblicken.

$D_{nichtel}$ soll nach der Postulation von Gurney temperaturunabhängig sein. Damit ist $\ln K_{nichtel}$ proportional $\frac{1}{T}$.

Die Bedeutung der Kombination der beiden Ansätze besteht nun darin, daß sich die einzelnen Anteile der Dissoziationsenergie und

der Dissoziationskonstanten berechnen lassen. Die im Absolutwert um ein bis zwei Zehnerpotenzen größeren Solvatationsenergien, die sich ebenfalls nach Born berechnen lassen

$$\Delta G_S = \frac{-N_L \cdot z_i^2 \cdot e_o^2}{2r} \left(1 - 1/\varepsilon\right), \qquad 18$$

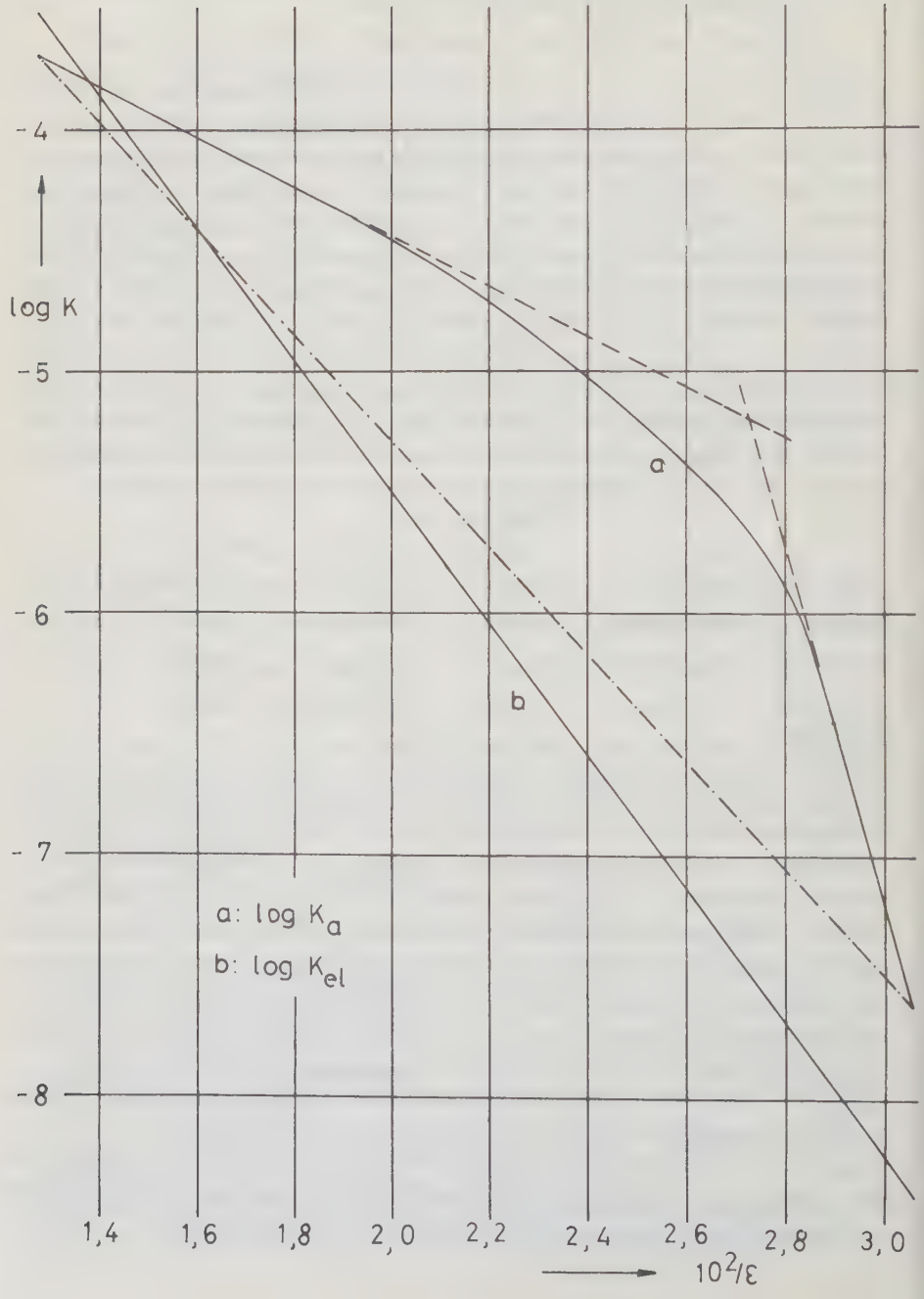
wurden bei diesen Überlegungen nicht mit berücksichtigt, weil sie in die Berechnung der Dissoziationskonstanten nicht eingehen. Setzt man für die Ionenradien des Protons und des Dinitrophenolations $r_+ = 0{,}5.10^{-8}$ cm und $r_- = 3{,}3.10^{-8}$ cm und für die Elementarladung $e_o = 4{,}8.10^{-10}$ el.stat.E., so kann man nach Gleichung 17 unter Verwendung der jeweiligen DK die elektrischen Anteile der Dissoziationsenergie berechnen. Die zugehörigen Dissoziationskonstanten ergeben sich aus Gleichung 15. Aus Gleichung 14 und 16 lassen sich dann mit den jeweils gemessenen Konstanten die nichtelektrostatischen Anteile der Dissoziationsenergie und -konstanten ermitteln. Tabelle 34 enthält die Zahlenwerte für Wasser, Methanol und eine Mischung; sie liegen in den erwarteten Größenordnungen. Die nach der Definition auf einer Geraden liegenden

Tabelle 34

| | $D_{el}$ | $\log k_{el}$ | $D_{nichtel}$ | $\log k_{nichtel}$ |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | +4,82 kcal | -3,52 | +0,26 kcal | -0,19 |
| Methanol | +11,6 kcal | -8,5 | -1,2 kcal | +0,875 |
| 70,17 Mol % Methanol | +7,6 kcal | -5,52 | -0,75 kcal | +0,66 |

$\log K_{el}$-Werte sind in Abb. 6 eingezeichnet. Die Abweichungen der gemessenen Werte von dieser "Born'schen Geraden" sind hiernach durch die nichtelektrostatischen Anteile der Dissoziationsenergien zu erklären. Jedoch scheinen die zu diesen Ergebnissen führenden Überlegungen zunächst rein formale Bedeutung zu haben; denn es ist nicht sehr plausibel, daß die Gerade die Kurve der gemessenen $\log K_a$ - Werte schneidet. Im Schnittpunkt sollte also der nichtelektrostatische Anteil der Dissoziationsenergie $= 0$, davor $> 0$ und danach $< 0$ sein, d.h. $D_{nichtel}$ kehrt bei $1/\varepsilon = 1{,}38.10^{-2}$ das Vorzeichen um. Im wasserreichen Gebiet trägt demnach ein Anziehungsterm des nichtelektrostatischen Anteils zur Vertiefung der Potentialmulde bei, während nach dem Schnittpunkt der beiden Kurven ein nichtelektrostatischer Abstoßungsterm die Potentialmulde anhebt. Ob eine genauere Kenntnis der Ionenradien, die für

Abb. 6 2,6-Dinitrophenol in $H_2O$-Methanol
nach optischen Messungen



die Rechnung roh abgeschätzt wurden (für das Proton wurde z.B. der Radius des $Li^+$ nach Stockar (31) eingesetzt, da keine Angaben über den Radius des $H_3O^+$- bezw. $H_9O_4^+$-Ions gefunden werden konnten), die Verhältnisse übersichtlicher gestalten würde, läßt sich schlecht voraussagen.

Ferner läßt sich aus den vorliegenden Messungen nicht entscheiden, ob die oben gezogenen Schlüsse wenigstens formal richtig sind. Das müßte Messungen in den reinen Komponenten und den einzelnen Mischungen bei verschiedenen Temperaturen vorbehalten bleiben. Denn, da $D_{nichtel}$ für jedes Lösungsmittel konstant sein soll, und da alle übrigen Größen verhältnismäßig einfach mit der Temperatur zusammenhängen, ist es möglich, die Dissoziationskonstante in einem bestimmten Gemisch für jede beliebige Temperatur aus den vorhandenen Daten zu berechnen und mit entsprechenden Messungen zu überprüfen. Gegebenenfalls sollte man in der Lage sein, die verwendeten Ionenradien auf die wahren Werte zu korrigieren.

Bei einer anderen Betrachtung des Problems könnte man sich die Tatsache zunutze machen, daß sich der Verlauf der Dissoziationskonstanten mit $1/\varepsilon$ durch zwei Geraden annähern läßt. (Abb. 6) Der Gesamtverlauf läßt sich dann in zwei Bereiche aufteilen, in denen jeweils die Born'sche Forderung näherungsweise wenigstens qualitativ erfüllt ist. Anfangs ändert sich der Logarithmus der Dissoziationskonstanten verhältnismäßig wenig mit $1/\varepsilon$, während im zweiten Bereich eine starke Abhängigkeit von $1/\varepsilon$ zu beobachten ist. Da jedoch die Konstante lediglich Information des Dissoziationsverhaltens ist, muß sich im Überschneidungsgebiet eine für den Grad der Dissoziation verantwortliche Größe ziemlich plötzlich ändern. Nach der Theorie kann dafür nur die DK in Betracht kommen.

Dieser Schluß würde dann bedeuten, daß die makroskopisch gemessene DK für die Dimension der Ionen abzuändern ist. Legt man die Born'sche Gleichung zugrunde, daß über den ganzen Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Log $K_a$ und $1/\varepsilon$ bestehen sollte, und nimmt man für eine überschlagsmäßige Betrachtung weiter an, daß die makroskopisch gemessene DK der reinen Komponenten auch für die Ionendimensionen gilt, dann läßt sich für die Mischungen eine sog. "Mikro-DK" ausrechnen. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen. Man verbindet in der Darstellung log $K_a$ über $1/\varepsilon$ (Abb. 6) die Werte für Wasser und Alkohol durch eine Gerade und verschiebt die einzelnen darüber liegenden Meßpunkte für die verschiedenen Gemische parallel zur Abszisse auf diese Gerade. Aus den zugehörigen Abszissenwerten

lassen sich die Dielektrizitätskonstanten ausrechnen, die eigentlich den jeweiligen Dissoziationsgleichgewichten entsprechen sollten. Der Zusammenhang zwischen dieser so berechneten Mikrogröße und der gemessenen DK ist in Abb. 7 und der Verlauf beider Größen in Abhängigkeit vom Molenbruch in Abb. 8 dargestellt. Die auf diese Weise für die Größenordnung der Ionen definierte Mikro-DK, deren Absolutwert in diesem Zusammenhang bedeutungslos sein dürfte, ändert sich bei Methanolzusatz also zunächst weniger und dann in alkoholreichen Mischungen stärker als die makroskopisch gemessene DK.

Kirkwood und Westheimer (32 und 33) und später Sarmousakis (34) haben schon in wässerigen Lösungen eine Mikrogröße der DK verwendet, als sie die Bjerrum'sche Theorie des Substituenteneinflusses auf die Dissoziationskonstante von bestimmten organischen Säuren untersuchten. Ihre Überlegungen führen zum Modell eines flach gestreckten Rotationsellipsoids bezw. eines abgeplatteten Sphäroids für die am Ionisationsgleichgewicht beteiligten Moleküle und Ionen, die als Hohlräume geringerer DK behandelt werden. Auf diesem Wege wurde eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Auch später wird häufig, besonders in Lösungsmittelgemischen, mit dem Begriff einer Mikro-DK operiert. Dennoch dürfte auch diese Betrachtungsweise mehr formale Bedeutung haben. Man beschreibt damit einen Effekt, den man nicht genau kennt. Außerdem ist die Ableitung der physikalischen Bedeutung dieser Mikrogröße aus der makroskopisch definierten DK eines Dielektrikums nicht ganz einfach. Man kann dieses Problem vielleicht besser von der Struktur der Lösungsmittelgemische und von deren Strukturänderungen her diskutieren. Wenn man sich die makroskopisch meßbare DK des Lösungsmittels als Mittelwert über verschiedenen Mikrogrößen vorstellt, so bedeutet das offenbar, daß man dem Lösungsmittel eine vom Molenbruch abhängige Struktur zuschreiben muß. Das heißt, um das Dissoziationsverhalten in den Wasser-Methanol-Gemischen erklären zu können, muß man das für die theoretische Behandlung vereinfachte Modell aufgeben. Das Lösungsmittel kann nicht mehr als Kontinuum behandelt werden. Führte diese Vereinfachung in Wasser und auch in anderen reinen Lösungsmitteln noch zu brauchbaren Ergebnissen, so ist sie offenbar in Lösungsmittelgemischen nicht einmal mehr näherungsweise erfüllt. Außerdem kann man erwarten, daß die Struktur der Lösungsmittelgemische durch Ionenzugabe noch zusätzlich gestört wird. Dafür sprechen z.B. die Untersuchungen von

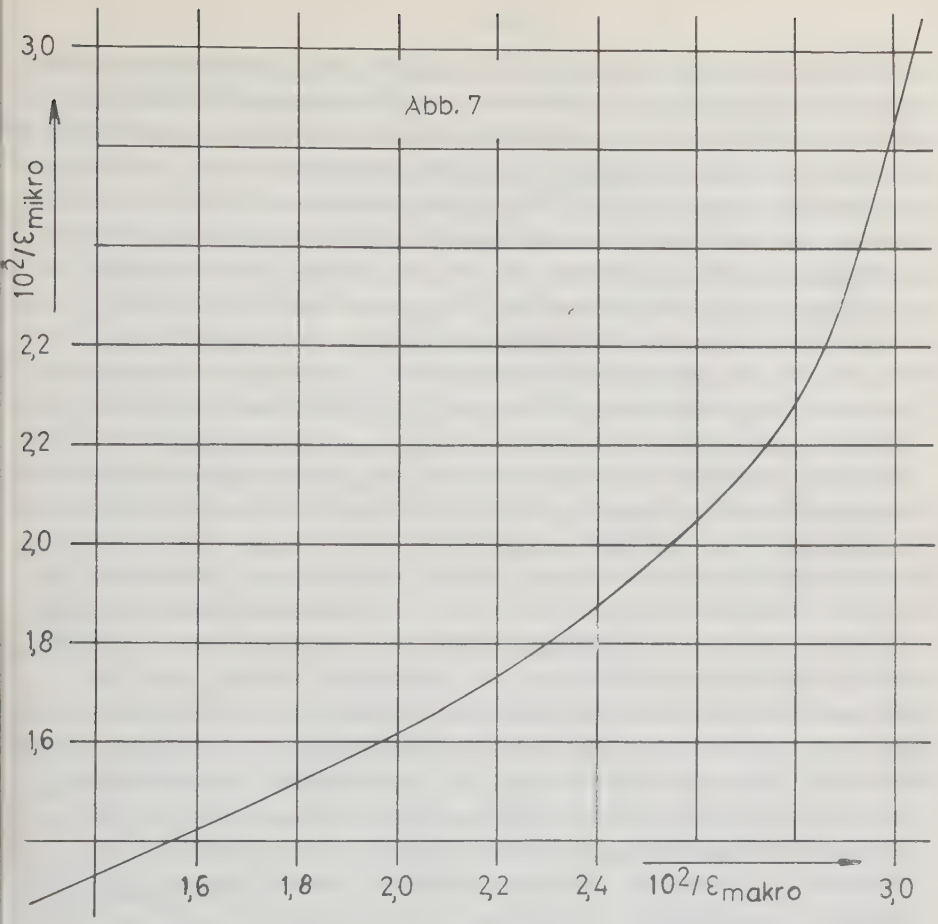


Abb. 7
3,0
$10^2/\varepsilon_{mikro}$
2,2
2,2
2,0
1,8
1,6
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
$10^2/\varepsilon_{makro}$
3,0

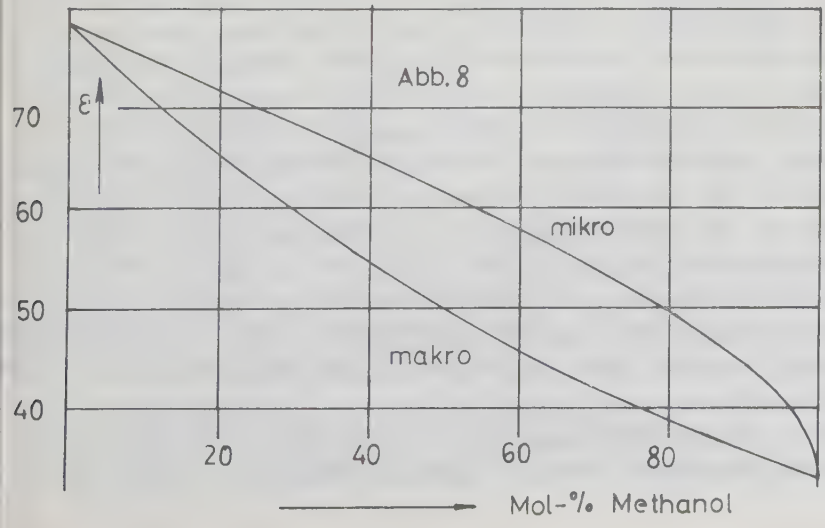


Abb. 8
ε
70
60
50
40
mikro
makro
20
40
60
80
Mol-% Methanol

Kortüm (35-39). Auch v. Halban und Seiler (40) liefern einen Hinweis für den Einfluß der Struktur des Lösungsmittels bezw. dessen zusätzliche Störung bei Elektrolytzusatz. Gibt man zur alkoholischen Lösung des 2,4-Dinitrophenols geringe Wassermengen, so verläuft die Funktion $\log K_c = f(\sqrt{\alpha \cdot c})$ in den jeweiligen Gemischen steiler, als man nach der Theorie erwarten muß. Außerdem ist kein linearer Zusammenhang mehr vorhanden, so daß die Extrapolation auf die Konzentration c = 0 unmöglich wird. Für dieses Verhalten wird die Verwendung von Lösungsmittelgemischen verantwortlich gemacht.
Der Verlauf der Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit vom Molenbruch des Methanols (Abb. 1) ist aber insofern bemerkenswert, als ein völlig anderer Zusammenhang mit $x_{meth.}$ beobachtet wird, als er für alle physikalischen Eigenschaften der elektrolytfreien Mischungen besteht. (39) Dennoch sollten die Struktur der elektrolytfreien Gemische und besonders die außergewöhnliche, quasikristalline Struktur des an den Mischungen beteiligten Wassers einen Einfluß auf das Dissoziationsverhalten des 2,6-Dinitrophenols haben. Aus der Dissoziation der schwachen Säure kann man schließen, daß die Mischungen bei Methanolzusatz ihre Wasserähnlichkeit zunächst ganz allmählich verlieren. Erst bei relativ hohen Alkoholkonzentrationen ist eine starke Änderung zu beobachten. Alle übrigen physikalischen Eigenschaften ändern sich in wasserreichen Mischungen stärker als in den alkoholreichen. Man hat daraus geschlossen, daß die Wasserstruktur bei Methanolzusatz stark gestört wird. (Grundsätzlich dürften in Wasser-Methanol-Gemischen ähnliche Verhältnisse vorliegen wie in Wasser-Äthanol-Gemischen (39)). Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich jedoch erklären.
Die Dichtekurve als Funktion des Molenbruchs biegt sich nach unten durch. Diesen Verlauf kann man vielleicht so deuten, daß sich die Alkoholmoleküle zunächst zwischen größere Wasserschwärme und dann später auch zwischen die kleineren Wasseraggregate schieben. Sie werden dabei mit ihrem hydrophilen Ende Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen hin eingehen. Die nach außen weisenden hydrophoben Reste dürften eine Aufweitung der Struktur bewirken, die größer ist, als dem Alkoholzusatz entspricht. Mit der zunehmenden Ausbildung von Alkoholassoziaten wird die Steigung der Kurve immer flacher. Einen ähnlichen Verlauf zeigt aus den gleichen Gründen die DK.
Genauso ist es verständlich, daß die Oberflächenspannung des Wassers bei Alkoholzugabe zunächst stark abnimmt; denn die an die

einzelnen Wasseraggregate angelagerten Alkoholmoleküle reichern sich in der Oberfläche an und füllen sie mit ihren nach außen zeigenden organischen Resten mehr und mehr auf. Wenn dieser Prozeß beendet ist, ändert sich die Oberflächenspannung nur noch unwesentlich. Für den Brechungsindex beobachtet man im wasserreichen Gebiet einen steilen Anstieg. Dies kann man vielleicht so erklären, daß sich zwischen den einzelnen Wasseraggregaten infolge der oben beschriebenen Anlagerung und Aufweitung beim Alkoholzusatz Schichten bilden, die sich kohlenwasserstoffähnlich verhalten. Der Brechungsindex dieser Schichten dürfte größer sein als der der reinen Komponenten. Damit könnte man verstehen, daß der Brechungsindex der Mischungen zunächst mit dem Alkoholgehalt steil ansteigt und einem Maximum zustrebt. Aus dem relativ flachen und angenähert linearen Abfall des Brechungsindex zum reinen Methanol hin könnte man schließen, daß in diesem Gebiet die im Maximum vorliegenden Lösungsmittelkomplexe im wesentlichen durch Methanolaggregate verdünnt werden.

Auch bei den thermodynamischen Eigenschaften stellt man starke Änderungen im wasserreichen Gebiet fest. Sie lassen sich ähnlich wie oben erklären. Dennoch dürfen diese Befunde nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Wasser den überwiegenden Einfluß auf die Dissoziation des verwendeten Elektrolyten ausübt, daß also die strukturelle Ordnung des Wassers eine dominierende Rolle spielen muß. Nach der oben gegebenen Erklärung deutet gerade der Verlauf des Brechungsindex als Funktion vom Molenbruch des Alkohols daraufhin, daß zwar bei Alkoholzusatz die Ordnung des Wassers über größere Entfernungen stark gestört wird, daß aber die kleineren Aggregate relativ beständig sein müssen.

Wegen des ausgeprägten quasikristallinen Aufbaus des Wassers (siehe 6b,S.60ff) mit seinen großen Quasigitterkräften werden auch noch Methanol-Wasser-Gemische von der strukturellen Ordnung des Wassers beherrscht. Erst oberhalb von etwa 70 Mol % Methanol an wird die Methanolstruktur bestimmend für die Gemische. Diese ist ebenfalls polymer, wie man aus Röntgenstrahlungbeugung und aus der relativ geringen Konzentration der freien OH-Gruppen schließen kann. (41) Die Alkohole bilden im Gegensatz zum Wasser Kettenassoziate, die als Ganzes Relaxation zeigen. Im Maximum der Verteilungsfunktion für die Kettenlänge sollen 15 Methanolmoleküle miteinander verknüpft sein (42). Nach neueren Messungen scheint diese Kettenlänge zu groß zu sein, doch es ändert sich mit der geringeren Zahl der

miteinander verknüpften Alkoholmoleküle die Struktur der Alkohole nicht.

Entsprechend diesen Strukturvorstellungen fällt die Dissoziationskonstante zunächst langsam mit $x_{meth.}$ ab. Erst bei etwa 70 Mol % Methanol brechen dann vermutlich auch die kleinen Wasseraggregate zusammen, und die Dissoziationskonstante nimmt mit weiter steigendem Molenbruch des Methanols stark ab. Die Methanolstruktur wird die bestimmende im Gemisch.

Parallel dazu müßten sich diese strukturellen Eigenschaften des jeweiligen Gemisches auch auf die Solvatation der Ionen auswirken. Man kann sich das etwa so vorstellen:

Zunächst werden einzelne Methanolmoleküle an die wässerige primäre Solvathülle der Ionen angelagert. Sie ersetzen Wassermoleküle, die vorher diese Stelle einnahmen. Selbst wenn man annimmt, daß sich das Methanol nicht in Form längerer Ketten anlagert, dürfte sich damit der mittlere Ionenradius vergrößern. Bei wachsendem Methanolzusatz und vor allem nach dem Zusammenbruch der Wasseraggregate werden immer mehr Methanolmoleküle angelagert, und schließlich dringen sie auch in die primäre Solvathülle des Ions ein. Infolge der unmittelbaren Wechselwirkung der Alkoholmoleküle mit dem Ion beim allmählichen Aufbau einer primären alkoholischen Solvathülle wird der mittlere Ionenradius wieder kleiner.

Das Waldensche Produkt für das Pikration in Wasser-Äthanol-Gemischen bestätigt diese Überlegungen. Kortüm und Weller (43) erklären die Abweichungen von der Waldenschen Regel damit, daß mit steigendem Molenbruch des Äthanols zunächst größer und dann wieder kleiner werdende solvatisierte Ionen vorhanden sind.

Eine weitere Bestätigung dieser Überlegungen bringen neuere Messungen von Überführungszahlen. Schneider und Strehlow (44) bestimmten nach einer schon früher beschriebenen Methode (45) die auswählende Solvatation von $CaCl_2$ in Wasser-Methanol-Gemischen. Die Solvatisierung der Ionen mit Wasser nimmt bei Methanolzusatz zunächst langsam ab. Parallel zu dieser Abnahme wird die entsprechende Anzahl Methanolmoleküle in die (äußere) Solvathülle eingebaut. Erst in der Gegend von 70 Mol % Methanol fällt die Solvatisierung mit Wasser steil ab. Gleichzeitig steigt die Methanolmenge in der (inneren) Solvathülle mit zunehmendem Molenbruch des Methanols an.

Schließlich wird der Kurvenverlauf außer durch die Struktur in den jeweiligen Gemischen noch durch einen weiteren Effekt beeinflußt.

Kortüm und Wilski (46) untersuchten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen Pikrinsäure in Wasser-Äthanol-Gemischen. Obwohl die Dissoziationskonstante aus den Messungen nicht genau genug bestimmt werden konnte, ziehen sie aus dem merkwürdigen Verlauf von Grenzleitfähigkeit und Grenzneigung im mittleren Mischungsgebiet ein Maximum der Dissoziationskonstanten in Erwägung. In anderen Gemischen sind tatsächlich Maxima der Dissoziationskonstanten zweifelsfrei gemessen worden. (47,48) Kortüm und Wilski (48) geben ein Schema von 3 Gruppen von Lösungsmittelgemischen, die in Wechselwirkung mit schwachen Säuren treten.

A) Komponente 1 hat höhere DK, Komponente 2 niedrigere DK. Beide sind ohne basische Eigenschaften. Der Born'sche Ansatz dürfte annähernd erfüllt werden.

B) Lösungsmittel 1 besitzt höhere DK, Lösungsmittel 2 niedrigere DK und geringere Basizität. Die Dissoziationskonstante nimmt monoton mit dem Molenbruch $x_2$ ab, DK und Basizität wirken gleichsinnig.

C) Lösungsmittel 1 hat die höhere DK, Lösungsmittel 2 niedrigere DK aber höhere Basizität. Die Dissoziationskonstante durchläuft ein Maximum.

Im Fall C) wirken zwei Effekte gegeneinander. Bei abnehmender DK steigt die Basizität der Gemische an. Beim System Wasser-Äthanol (46) nahm man jedoch wieder Abstand von diesen Überlegungen, weil man sich eine Zunahme der Basizität der Gemische mit zunehmendem Alkoholzusatz nicht plausibel erklären konnte; denn sicherlich ist Äthanol nicht basischer als Wasser. Den starken Abfall der Dissoziationskonstanten bei hohen Alkoholkonzentrationen kann man nach Goldschmitt (49), Gross und Mitarbeiter (50) und Bezman und Mitarbeiter (51) damit erklären, daß das Gleichgewicht

$$ROH_2^* + H_2O \rightleftharpoons ROH + H_3O^+$$

erst in diesem Gebiet hoher Alkoholkonzentrationen merklich nach links verschoben wird.

Trotzdem kommen auch bei Alkohol-Wasser-Gemischen die oben unter Fall C) angestellten Basizitätsüberlegungen den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahe. Man kann nämlich plausibel machen, daß die Basizität der Wasser-Alkohol-Gemische mit zunehmendem Molenbruch des Alkohols zunächst zunimmt, ohne jedoch ein Maximum der Dissoziationskonstanten zu verursachen. Die Erklärung hierfür dürfte allerdings in der Komponente Wasser zu suchen sein.

In reinem Wasser ist die Protonenaffinität der Wassermoleküle zum Teil durch Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Molekülen hin abgesättigt. Wenn diese quasikristalline Struktur durch Zusatz von Methanol gestört wird, so wird die Protonenaffinität der kleinen Wasseraggregate größer, weil die Wasserstoffbrückenbindung zu den Alkoholmolekülen hin eine unvollkommenere Absättigung ihrer Protonenaffinität bedeutet. Die Basizität der Gemische steigt also mit fallender DK zunächst an. Dieser Anstieg der Basizität geht auch mit dem Abbau der kleineren Wasseraggregate weiter; denn mit dem oben Gesagten wird verständlich, daß die einzelne Wassermolekel die höchste Protonenaffinität besitzen sollte. In einer bestimmten Mischung muß schließlich der Abbau der Wasseraggregate beendet sein d.h., die Basizität sollte dort ein Maximum erreichen. Das dürfte bei 70 Mol % Methanol kurz vor dem steilen Abfall der Dissoziationskonstanten vorliegen. Bis zu diesem Gebiet fungiert das Methanol lediglich als Verdünnungsmittel. An einem Gleichgewicht beteiligt es sich noch nicht. Man könnte die Verhältnisse vielleicht durch die folgende Gleichgewichtsbeziehung beschreiben:

$$(n\ H_2O,\ H_3O^+ \underset{\text{Wasserzusatz}}{\overset{\text{Methanolzusatz}}{\rightleftharpoons}} n\ H_2O + H_3O^+ \qquad 19$$

Man muß sich dabei allerdings vor Augen halten, daß der Abbau der Hydratationskomplexe beim Methanolzusatz über eine Reihe von Zwischenstufen geht und schließlich zu den auf der rechten Seite des Gleichgewichtes formulierten Einheiten führt.

Die Überlegungen stimmen mit den Beobachtungen von Braude und Stern (52) und denen von Strehlow (53) überein. Von den Autoren wurde die Hammet'sche Säurefunktion in Lösungsmittelgemischen einmal optisch und zum anderen konduktometrisch bestimmt. Bei den optischen Messungen wurde ein Indikator zugesetzt, und bei den konduktometrischen Experimenten spielte das Wasser selbst die Rolle eines Hammet'schen Indikators vom Anilintypus. Die Aziditätsfunktionen sämtlicher untersuchter wässerigen Mischungen durchlaufen Minima. Diese liegen für wässerige Mischungen mit Methanol und Äthanol in dem Gebiet des Molenbruches, wo der flache Verlauf der Kurve für die Dissoziationskonstante in den steilen Abstieg übergeht. In Äthanol-Mischungen ist die Basizität des Wassers noch größer als in den entsprechenden Gemischen mit Methanol.

Um den Einfluß des Basizitätsverlaufs auf die Dissoziation des 2,6-Dinitrophenols deutlich zu machen, ist in Abb. 9 H/ε (die

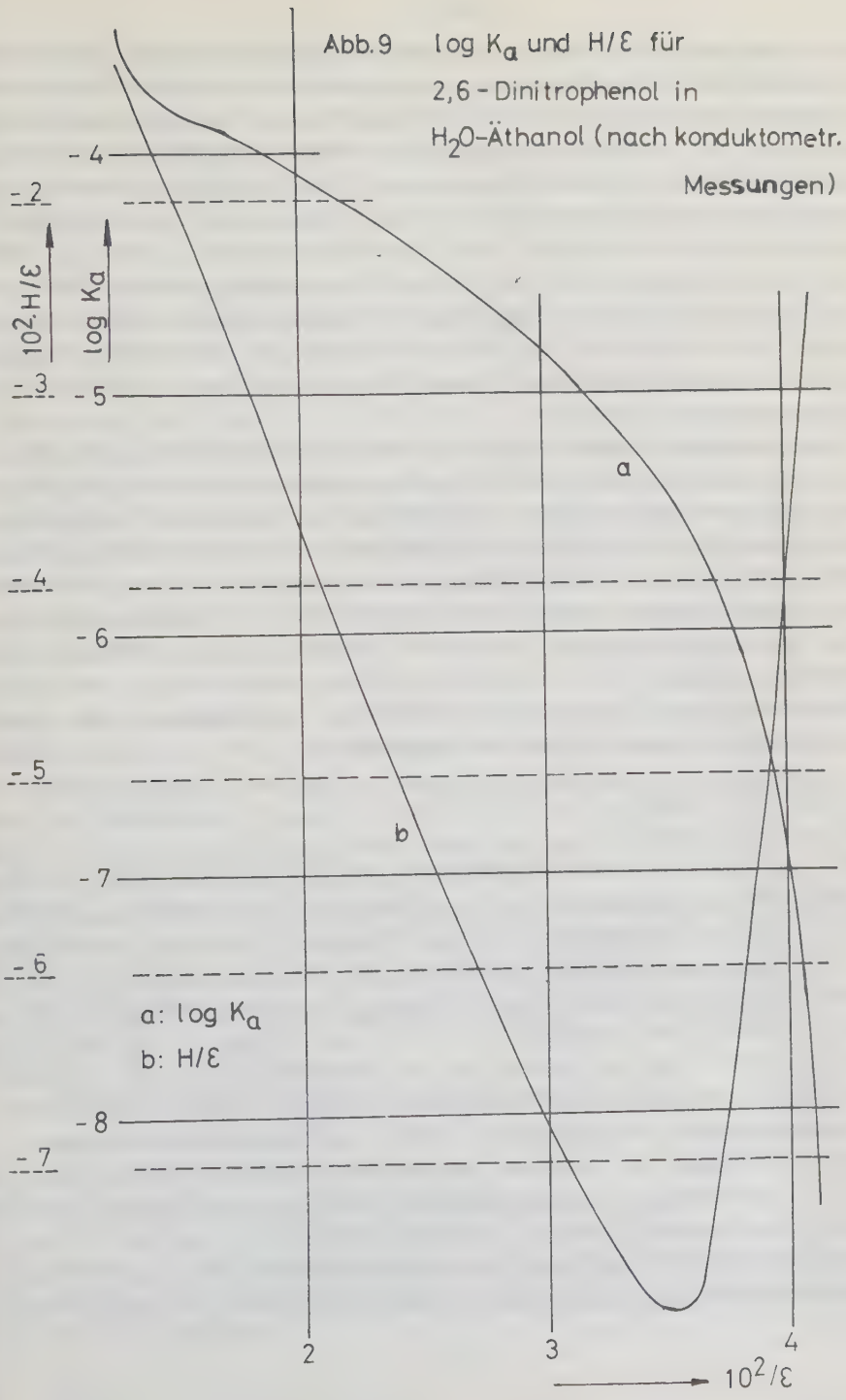


Abb. 9 log $K_a$ und H/ε für 2,6 - Dinitrophenol in $H_2O$-Äthanol (nach konduktometr. Messungen)
$10^2$ H/ε
log $K_a$
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-4
-5
-6
-7
a
b
a: log $K_a$
b: H/ε
2
3
4
$10^2/\varepsilon$

Aziditätsfunktion H wurde nicht den konduktometrischen sondern den genaueren optischen Messungen von Braude und Stern (52) entnommen) gemeinsam mit log $K_a$ (nach konduktometrischen Messungen von Kortüm und Buck (12)) über $1/\varepsilon$ für das System Wasser-Äthanol dargestellt. Das Minimum der Azidität liegt genau in dem Gebiet, wo sich die Steigung der log $K_a$-Kurve stark ändert. Links vom Minimum nimmt die Azidität mit fallender DK ab. Der Einfluß der DK auf die Dissoziation wird zum Teil durch den Anstieg der Basizität kompensiert. Die log $K_a$-Kurve zeigt einen flachen Verlauf. Rechts vom Minimum steigt die Azidität mit fallender DK stark an. Beide Größen wirken jetzt gleichsinnig auf die Dissoziation, d.h., log $K_a$ nimmt mit wachsendem $1/\varepsilon$ stark ab.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß von allen Größen, die die Dissoziation schwacher Säuren in Mischungen von Wasser mit niedrigen Alkoholen beeinflussen, dem Verlauf der Basizität in diesen Mischungen die größte Bedeutung zukommt. Trotzdem auf diese Weise rein qualitativ eine befriedigende Erklärung für die experimentellen Befunde gegeben werden kann, müssen die von Braude und Stern (52) aus ihren Messungen gezogenen Schlußfolgerungen kritisch diskutiert werden.

Die Überlegungen dieser Autoren führen zu dem Ergebnis, daß im Minimum der Azidität für das Gleichgewicht

$$R\,OH_2^+ + n\,H_2O \rightleftharpoons (n\,H_2O, H^+) + R\,OH \qquad n < 2 \text{ sein soll.}$$

Daraus folgern sie:

Erst bei höheren Alkoholkonzentrationen als im Minimum der Aziditätsfunktion beteiligt sich der Alkohol am Gleichgewicht, vorher wird zwar die Wasserstruktur abgebaut, das Proton ist jedoch nur beim Wasser anzutreffen. Im Minimum der Aziditätsfunktion soll der Abbau der Wasserstruktur beendet sein. Bei einem Verhältnis Wasser : Alkohol von ungefähr 1 : 2 soll das Proton als methanolisiertes $H_3O^+$ -Ion vorliegen, und die Wassermoleküle sollen untereinander keine Brückenbindungen mehr haben. Gerade diese Schlußfolgerung steht im Widerspruch zu den Leitfähigkeitsmessungen. Wenn im Minimum der Azidität das Proton als methanolisiertes $H_3O^+$ -Ion vorliegt, dann müßte dort die Extrabeweglichkeit des Protons verschwinden. Denn es ist unwahrscheinlich, daß das Proton den Alkohol in einem Gebiet als Sprungkette benutzt, wo im Gleichgewicht noch kein Proton beim Alkohol zu finden ist. Tatsächlich

erreicht aber die Grenzleitfähigkeit $\Lambda_o$ sämtlicher untersuchter Säuren in Wasser-Alkoholgemischen erst bei etwa 90 Mol % Alkohol ein Minimum. (12, 46, 51, 53, 54) Die Protonenbeweglichkeit liegt dort in der Größenordnung anderer kleiner Ionen (z.B. $Li^+$), man kann also hier einen normalen Wanderungsmechanismus annehmen. Bei 70 Mol % Alkohol muß jedoch noch eine Extrabeweglichkeit vorhanden sein.

Aus diesen Widersprüchen kann man folgendes schließen:

Das Basizitätsmaximum (Aziditätsminimum) wird vor dem Leitfähigkeitsminimum erreicht.

Aus dem Verlauf der Grenzleitfähigkeit ist zu sehen, daß im Aziditätsminimum bei etwa 70 Mol %-Alkohol noch Wasseraggregate vorliegen müssen. Der Extremwert der Basizität liegt also in einem Gebiet, in dem die Wasserstruktur durchaus noch nicht vollständig abgebaut worden ist. Man kann diese Befunde vielleicht so deuten, daß die Wasserstruktur durch Alkoholzusatz nie ganz zerstört wird, sondern daß auch bei sehr hohen Alkoholkonzentrationen noch bestimmte kleine Aggregate erhalten bleiben. Bei 90 Mol % Alkohol wird dann deren Konzentration so gering, daß der Sprungmechanismus der Protonen von Wasseraggregat zu Wasseraggregat nicht mehr stattfinden kann. Erst oberhalb von 90 Mol % Alkohol steigt die Grenzleitfähigkeit $\Lambda_o$ wieder steil an. Das kann nur damit zusammenhängen, daß der Alkohol erst jetzt mit dem Wasser um das Proton konkurriert. Mit der zunehmenden Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Alkoholprotonisierung macht sich die Extrabeweglichkeit des Protons in Alkoholen immer stärker bemerkbar.

Nach diesen Überlegungen muß das auf Seite 46 formulierte Gleichgewicht (19) modifiziert werden. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Lösungen von Säuren in Wasser-Alkohol-Gemischen durch zwei Gleichgewichte gekennzeichnet werden müssen, etwa wie folgt:

Bis zu 90 Mol % Alkohol:

$$(n\ H_2O,\ H^+) \underset{\text{Wasserzusatz}}{\overset{\text{Alkoholzusatz}}{\rightleftharpoons}} (p\ H_2O) + (m\ H_2O,\ H^+) \qquad 20$$

$$1 < m \text{ und } p < n$$

Oberhalb 90 Mol % Alkohol:

$$(m\ H_2O,\ H^+) + R\ OH \underset{\text{Wasserzusatz}}{\overset{\text{Alkoholzusatz}}{\rightleftharpoons}} R\ OH_2^+ + (m\ H_2O) \qquad 21$$

Mit diesen beiden Gleichgewichten lassen sich sowohl das Basizitätsverhalten der Gemische als auch das Leitfähigkeitsverhalten der Säuren verstehen.

Abb. 10
log α
log Λ
log Λc + H
log Λc + H - log ε
0 2,5
-0,5 2
-1 1,5
-1,5 1
-2 0,5
-2,5 0
1 -0,5
0,5 -1
0 -1,5
-0,5 -2
-1 -2,5
-1,5 -3
0 20 40 60 80 100
Mol % Alkohol
1
2
3
4
5
6
7
5 log Λ0 (zu 4)
6 log Λc + H (zu 2)
7 log Λc + H - log ε (zu 2)
1 log Λ0 (2,6-Dinitrophenol in H2O-Methanol)
2 log Λc ( " " " " bei c = 2·10-3 mol/l)
3 log α ( " " " " " " " " )
4 log Λc (Li-pikrat in H2O Äthanol bei c = 4 10-4 mol/l)

In Abb. 10 sind die konduktometrischen Befunde als Funktion vom Molenbruch des Alkohols dargestellt. Kurve 1 zeigt log $\Lambda_o$ und Kurve 2 log $\Lambda_c$ (aus den Verdünnungsreihen von Kortüm und Buck (12) für $c = 2.10^{-3}$ mol/l interpoliert) für das 2,6-Dinitrophenol in $H_2O$-Methanol-Gemischen. Die 3. Kurve gibt den Verlauf von log $\alpha$ ($\alpha$ = Dissoziationsgrad) ebenfalls für die Konzentration $c = 2.10^{-3}$ mol/l wieder. Zum Vergleich sind log $\Lambda_c$ und log $\Lambda_o$ eines dem 2,6-Dinitrophenol ähnlichen Salzes aufgezeichnet (Kurven 4 und 5). Es handelt sich dabei um Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen. log $\Lambda_c$ wurde aus den Verdünnungsreihen von Kortüm und Weller (43) für die Konzentration $c = 4.10^{-4}$ mol/l interpoliert. Für das Lithiumdinitrophenolat in Wasser-Methanol-Gemischen dürften beide Kurven etwas höher liegen. Interessant sind jedoch die Kurven 6 und 7. Hier wurde einmal in die log $\Lambda_c$-Kurve des 2,6-Dinitrophenols (Kurve 2) die H-Funktion nach Braude und Stern (52) hineingerechnet (Kurve 6), und zum anderen zusätzlich der Einfluß der DK eliminiert (Kurve 7). Bedeutsam ist dabei, daß beide Kurven in der Gegend ein Minimum durchlaufen, wo auch die log $\Lambda_o$-Kurve für das 2,6-Dinitrophenol ein Minimum aufweist. Daß die Minima nicht genau an der gleichen Stelle liegen, mag daran liegen, daß die von Braude und Stern in Wasser-Äthanol-Gemischen gemessene H-Funktion auf den Molenbruch des Systems Wasser-Methanol übertragen wurde. Die qualitativ recht befriedigenden Ergebnisse, die sich auf diese Weise erzielen ließen, veranlaßten die Bestimmung des Verlaufs der Azidität im System Wasser-Methanol. Als Indikator wurde ebenfalls p-Nitranilin verwendet.

Die Aziditätsfunktion bedeutet eine Erweiterung der bekannten Indikatormethode, mit der die Wasserstoffionenkonzentration durch kolorimetrische oder spektometrische Messung des Indikatorverhältnisses $I = [BH^+]/[B]$ in verdünnten Lösungen bestimmt wird ( $[B]$ = Indikatorkonzentration, $[BH^+]$ = Konzentration des protonisierten Indikators). Das Gleichgewicht

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad 22$$

gehorcht dem Massenwirkungsgesetz. Man kann also die Indikatorkonstante $K_B$ ausrechnen:

$$K_B = \frac{[BH^+]}{[B]\cdot[H^+]} \qquad 23$$

($K_B$ ist die reziproke Größe der von Hammett (55, 56) verwendeten Konstanten). Bezieht man jetzt stets auf die verdünnte wässerige Lösung, so schafft man eine allgemeine Grundlage für die Verwen-

dung verschiedener Indikatoren. Die H - Funktion wurde nach diesen Überlegungen definiert:

$$H = \log J - \log K_B^{H_2O} = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log K_B^{H_2O} \qquad 24$$

$K_B^{H_2O}$ ist dabei die Indikatorkonstante in verdünnter wässeriger Lösung. Die so berechnete H - Funktion bietet gegenüber der vom Hammett verwendeten ($H_0$) den Vorteil, daß sie mit steigender Menge der für die Protonisierung des Indikators verfügbaren Wasserstoffionen ebenfalls wächst.

Die Größe des Indikatorverhältnisses J steht in direktem Zusammenhang mit der $H^+$ -Ionen-Konzentration, die der Ammoniumionbildung verfügbar ist. Damit gibt sie also unmittelbar Auskunft über die Protonenaffinität des Lösungsmittels. Zur Bestimmung von J messen Braude und Stern (52) im Maximum der langwelligen Absorptionsbande, die dem nichtprotonisierten Indikator zuzuordnen ist. Bei der Auswertung gehen sie folgendermaßen vor(Abb. 11):

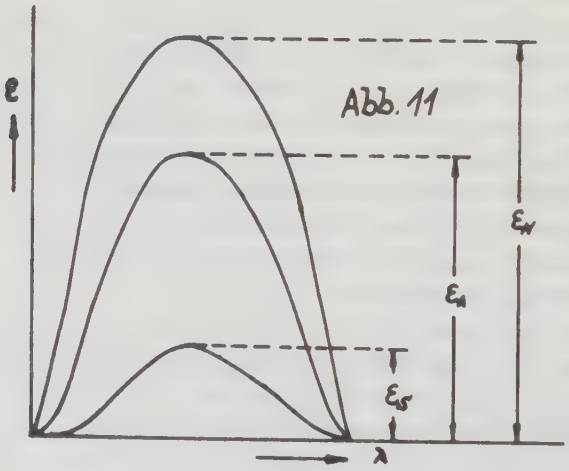



Abb. 11. Zur Bestimmung des Indikatorverhältnisses nach Braude und Stern (52)

Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten der neutralen Lösung bei Säurezusatz entspricht der Zunahme der Konzentration der $BH^+$-Ionen:

$$[BH^+] = \varepsilon_N - \varepsilon_A \qquad 25$$

Der Extinktionskoeffizient der sauren Lösung $\varepsilon_A$ ist allerdings nicht der Konzentration des nichtprotonisierten Indikators B gleich-

zusetzen, da die Absorption der langwelligen Bande bei Säurezusatz nur ganz allmählich abnimmt und auch in sehr starker Säure nicht ganz verschwindet. Aus diesem Grunde ist eine gewisse Grundabsorption abzuziehen. Zu diesem Zweck wurde zusätzlich in gleich stark saurer Lösung der Extinktionskoeffizient des Nitrobenzols $\varepsilon_S$ bei der gleichen Wellenlänge bestimmt. Um dessen Betrag sei $\varepsilon_A$ zu vermindern. Das Indikatorverhältnis läßt sich somit ausrechnen.

$$I = \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{\varepsilon_N - \varepsilon_A}{\varepsilon_A - \varepsilon_S} \qquad 26$$

Die Messungen wurden in 0,1 n HCl durchgeführt, da in diesem Gebiet noch ein linearer Zusammenhang zwischen J bezw. H und der Säurekonzentration besteht.

In dem von Braude und Stern (52) angegebenen Meß- und Auswertungsverfahren können jedoch Fehler stecken. Zwar ist die Berücksichtigung einer Grunsabsorption, die nicht zum Indikatorgleichgewicht gehört, für die Bestimmung der Konzentration des B plausibel, ihr Zahlenwert dürfte aber relativ unsicher sein. Aus diesem Grunde wurde das Auswertungsverfahren abgewandelt. Die Messungen in saurer Lösung wurden stets auf die alkalische Lösung bezogen. Das ist möglich, weil sich bereits bei einem Alkaliüberschuß von $10^{-3}$ bis $10^{-2}$n die Absorption der langwelligen Bande nicht mehr ändert. Das bedeutet, daß dem Indikator keine Protonen mehr zur Verfügung stehen. Ferner ist eine chemische Veränderung des Indikators in alkalischer Lösung nicht zu erwarten, da sowohl die Lösungsmittel als auch sämtliche Lösungen unter Stickstoff bereitet wurden.

Auf Grund dessen läßt sich für die Messungen entsprechend dem Dissoziationsgrad ein "Entprotonisierungsgrad" $\alpha$ definieren. In alkalischer Lösung ist $\alpha = 1$. Die Konzentration des nichtprotonisierten p - Nitranilins ist gleich der Einwaagekonzentration. Man beobachtet die höchstmögliche Absorption in der langwelligen Bande.

$$E = \varepsilon \cdot c_1 \cdot d \qquad 27$$

Bei Säurezusatz nimmt die Absorption dieser Bande ab. Es sind

$[B] = \alpha \cdot c_2$ ($c_2$= Einwaagekonzentration der sauren Lösung) und

$$E_2 = \varepsilon \cdot \alpha \cdot c_2 \cdot d \,, \qquad 28$$

$\alpha$ läßt sich also mit Hilfe von zwei Messungen gegen das jeweilige Lösungsmittel bestimmen.

$$\alpha = \frac{E_2 \cdot c_1}{E_1 \cdot c_2} \qquad 29$$

Da die Konzentrationen von alkalischer und saurer Lösung in den einzelnen Gemischen meistens gleich waren, ergab sich $\alpha$ einfach

als das Verhältnis der beiden Extinktionen. Damit läßt sich die Aziditätsfunktion H ausrechnen.

$$H = \frac{[BH^+]}{[B]} - \log K_B^{H_2O} \qquad 30$$

$$[B] = \alpha \cdot c$$
$$[BH^+] = (1-\alpha) \cdot c$$

$$H = \log \frac{1-\alpha}{\alpha} - \log K_B^{H_2O} \qquad 31$$

Einen Aussagewert besitzen diese Messungen jedoch nur dann, wenn sie im gesamten Mischungsgebiet bei derselben Säurekonzentration durchgeführt werden (in diesem Fall wie auch bei Braude und Stern in 0,1 n HCl). Nach der Definition von $K_B^{H_2O} = [BH^+]/[H^+][B]$ ergibt sich in Wasser:

$$H = \log \frac{1-\alpha}{\alpha} - \log \frac{1-\alpha}{0{,}1 \cdot \alpha} \qquad 32$$

H ist also in wässeriger 0,1 n HCl - Lösung unabhängig vom verwendeten Indikator stets gleich -1.

Der Verlauf der so bestimmtem H - Werte ist in Tabelle 35 und Abb. 12 wiedergegeben.

Tabelle 35

Verlauf der H - Funktion im System Wasser- Methanol

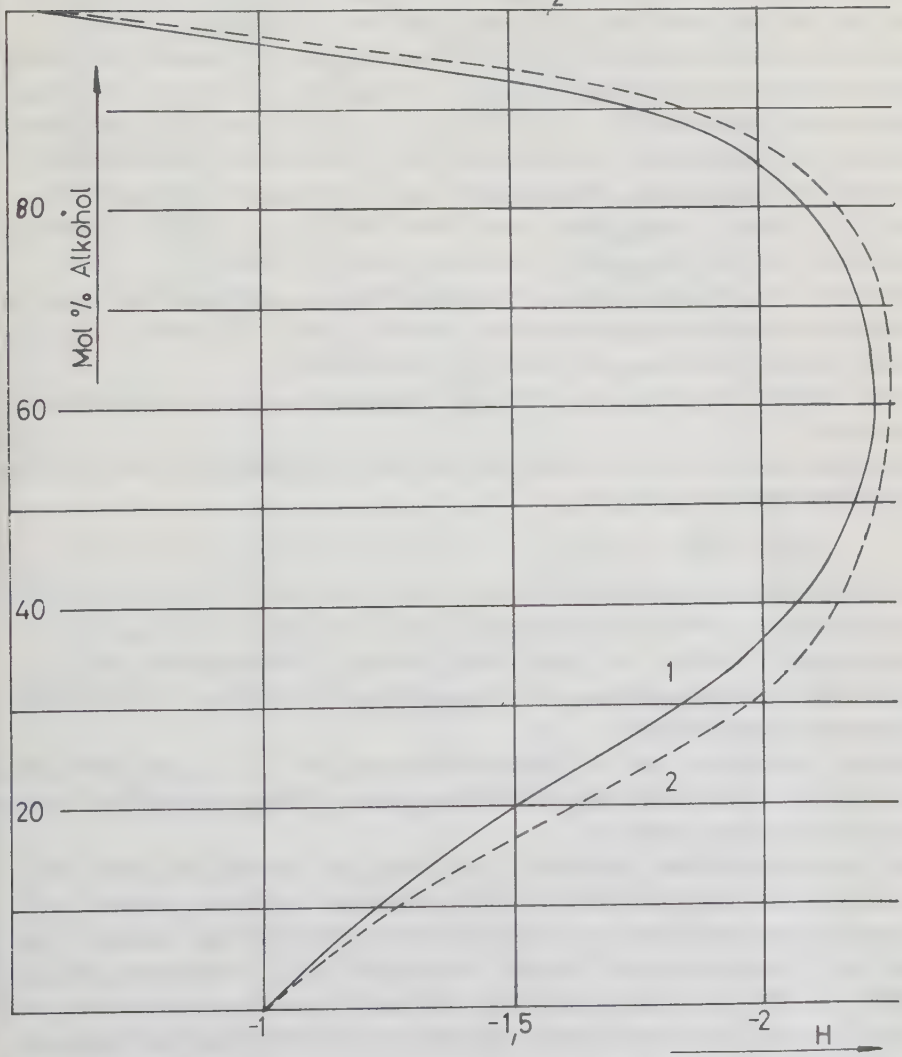
| Mol % Methanol | 0 | 7,8 | 18,6 | 29,8 | 52,8 | 59,0 | 61,7 | 69,07 | 73,8 | 91,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | -1 | -1,173 | -1,462 | -1,833 | -2,206 | -2,211 | -2,215 | -2,200 | -2,149 | -1,316 |

| Mol % Methanol | 96,5 | 100 |
|---|---|---|
| H | -1,344 | -0,568 |

Im Gebiet des steilen Kurvenanstiegs für die alkoholreichen Mischungen streuen die Meßwerte relativ stark. Es wurde in diesem Bereich ein mittlerer Kurvenverlauf aufgezeichnet, dem der Anstieg für Wasser Äthanol angepaßt wurde. Das ist insofern gerechtfertigt, als Braude und Stern zwischen 74 und 100 Mol % Äthanol keinen Meßpunkt mehr angeben.

Erwartungsgemäß liegt die Kurve für das System Wasser-Methanol über derjenigen der entsprechenden Wasser-Äthanol-Gemische. Allerdings sollten sich beide Kurven im Bereich der sehr alkoholreichen Mischungen überschneiden; denn sicher hat reines Methanol eine höhere Protonenaffinität (kleineres H) als reines Äthanol. Abgesehen von der Unsicherheit des Meßpunktes in reinem Methanol kann man aus der Tatsache, daß dieser Schnittpunkt fehlt, eigentlich nur schließen, daß das als 100 % ig verwendete Äthanol, dessen Trock-

Abb. 12 Aziditätsfunktion in $H_2O$–Methanol (1) und $H_2O$–Äthanol (2)



nung größere Schwierigkeiten bereitet, nicht ganz wasserfrei gewesen ist. Schon ein Wassergehalt von 0,5 Mol % würde nämlich ausreichen, um den letzten von Braude und Stern gemessenen Punkt auf die Kurve für Wasser-Methanol zu verschieben. Der geforderte Schnittpunkt der beiden Kurven läßt sich also bereits durch die Annahme herbeiführen, daß die äthanolische Lösung noch ganz geringe Wassermengen enthielt. Bei den folgenden Betrachtungen dürften die Unstimmigkeiten jedoch keine wesentliche Rolle spielen.

In Abb. 13 sind $\log \Lambda_c + H$, $\log \Lambda_c + \frac{H}{2}$ und $\log \Lambda_c + \frac{3H}{4}$ über der Lösungsmittelzusammensetzung aufgetragen ($\Lambda_c$ jeweils wieder aus den Verdünnungsreihen für $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l interpoliert). Als Vergleich dient der Verlauf von $\log \Lambda_o$ beim 2,6-Dinitrophenol. Tatsächlich weisen die drei Kurven Minima auf, die im Gebiet desjenigen der $\log \Lambda_o$ - Kurve liegen. Die beste Übereinstimmung mit der Minimumlage der $\log \Lambda_o$- Kurve hat die Kurve $\log \Lambda_c + 3H/4$.

In Abb. 14 wurde versucht, den Verlauf von $\log K_a$ über $1/\varepsilon$ unter Berücksichtigung der H-Funktion zu linearisieren. Die Kurve $\log K_a + 3H/4$ über $1/\varepsilon$ kommt der Geraden am nächsten.

Hier liefert ebenfalls die mit $\frac{3H}{4}$ berechnete Kurve die besten Resultate.

Wenn man die damit erhaltenen Ergebnisse zusammenfaßt, so kann man in erster Näherung sagen:

$$\log K_a + \frac{3H}{4} = a \cdot 1/\varepsilon \qquad 33$$

Über den Proportionalitätsfaktor a soll zunächst keine Aussage gemacht werden. Ferner muß man sich stets vor Augen halten, daß H keine Absolutgröße ist; denn einmal werden die Messungen auf die wässerige Lösung bezogen, und zum anderen ist H eine Funktion der Protonenkonzentration.

Aus der Tatsache, daß die Linearisierung (Abb. 14) nicht ganz gelingt, könnte man schließen, daß zusätzlich noch Strukturparameter berücksichtigt werden müßten.

Für das merkwürdige Verhalten von Säuren in wässerigen Lösungsmittelgemischen sind also einmal die besondere Struktur dieser Gemische und andererseits die hohe Protonenaffinität des Wassers, die mit der Verdünnung noch wächst, verantwortlich zu machen. Hingegen kann die DK in diesen Mischungen für das Verhalten der Säuren nicht die Rolle spielen, die ihr gemeinhin von der Theorie her zugeordnet wird. Es müssen vielmehr ganz allgemein in Lösungsmittelgemischen zusätzlich Struktur- und Basizitätseffekte in Betracht gezo-

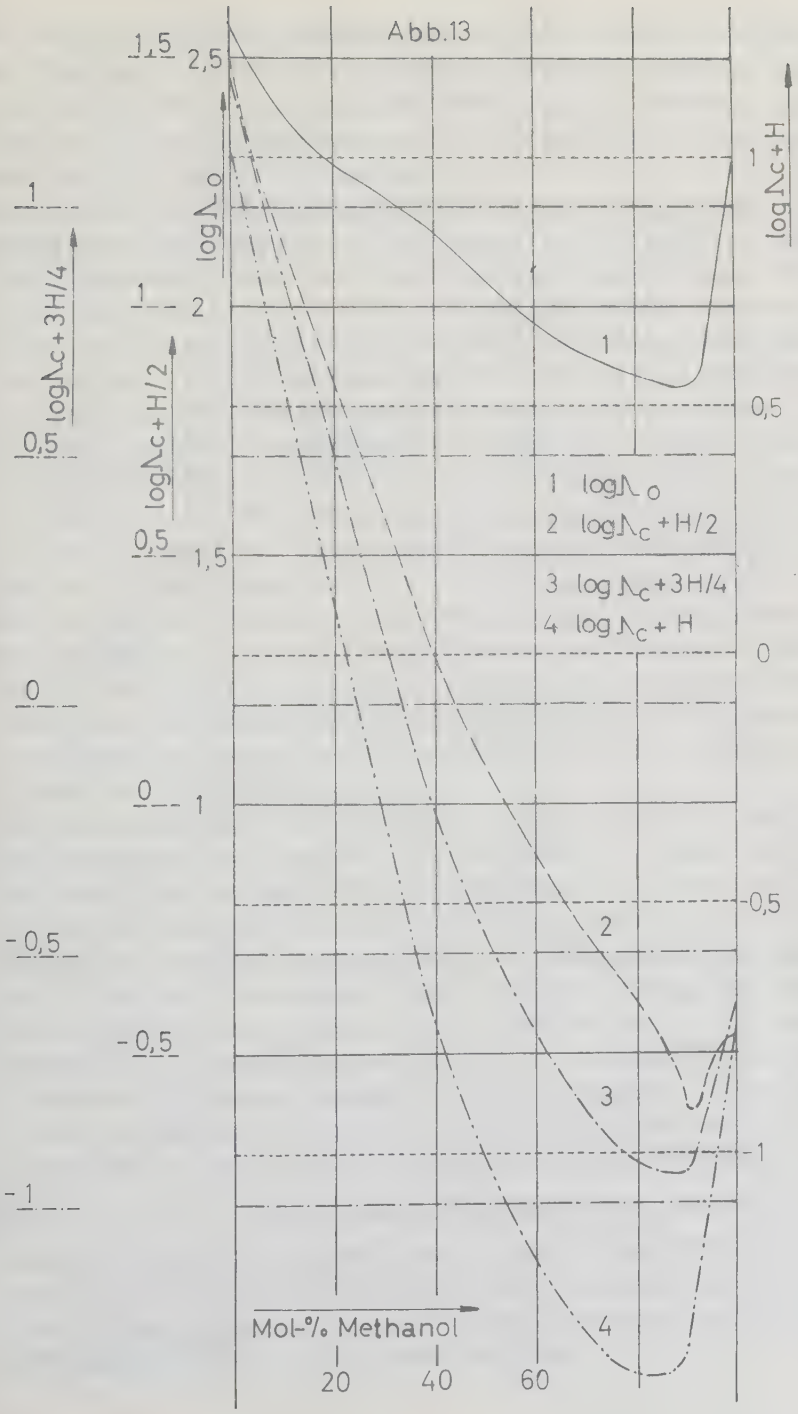
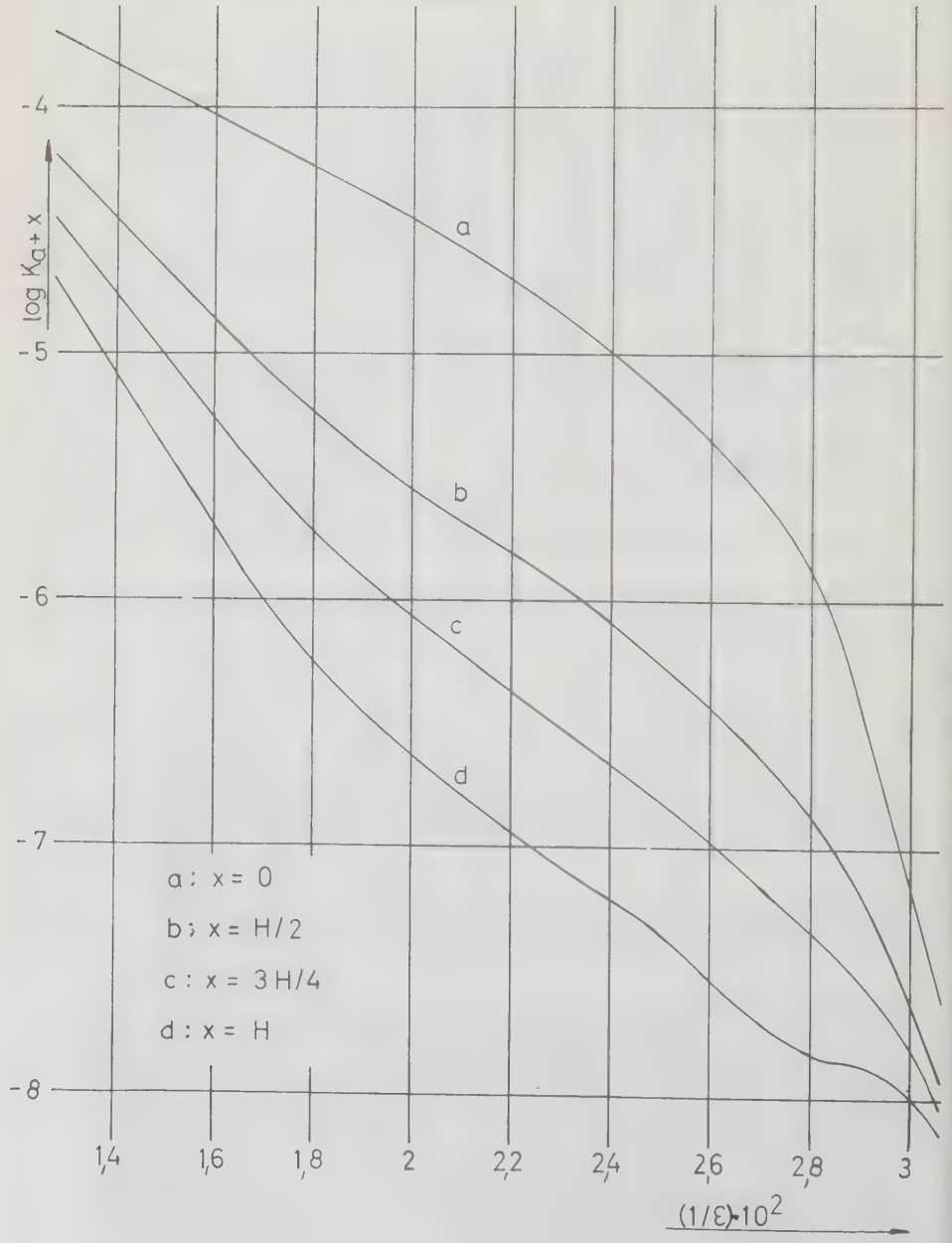


Abb.13
1,5
2,5
log Λ o
1
1
2
log Λc + 3H/4
0,5
log Λc + H/2
0,5
1,5
0
0
1
-0,5
-0,5
-1
1
0,5
0
-0,5
-1
log Λc + H
1 log Λ o
2 log Λc + H/2
3 log Λc + 3H/4
4 log Λc + H
Mol-% Methanol
20
40
60

Abb. 14


-4
-5
-6
-7
-8
log $K_{a+x}$
a
b
c
d
a : x = 0
b : x = H/2
c : x = 3H/4
d : x = H
1,4
1,6
1,8
2
2,2
2,4
2,6
2,8
3
$(1/\varepsilon)\cdot 10^2$

gen werden; denn ihr Einfluß kann zum Teil (wie beispielsweise im vorliegenden Fall) recht beträchtliche Ausmaße annehmen. Es sind auch in nichtwässerigen Lösungsmittelgemischen derartige Effekte bekannt, die sich selbstverständlich am stärksten bemerkbar machen, wenn sie dem Gang der DK entgegenlaufen.

Fuoss und Mitarbeiter (57, 58, 59) konnten beispielsweise in einigen Arbeiten zeigen, daß in Mischungen von Methanol mit anderen nichtwässerigen Komponenten nicht erwartete Abweichungen im Leitfähigkeitsverhalten auftreten. Als zweite Lösungsmittelkomponente wurde jeweils Nitrobenzol, Nitromethan, Benzol und Methyläthylketon verwendet. Tetrabutylammoniumbromid, dessen Leitfähigkeiten in den jeweiligen Mischungen gemessen wurden, ist in Methanol zu einem kleinen Prozentsatz assoziiert. Wenn man jedoch eine der oben genannten Komponenten zusetzt, wird es ein ideal starker Elektrolyt, trotzdem sich die DK einmal so gut wie gar nicht ändert (Nitrobenzol, Nitromethan) und im anderen Falle sehr stark abnimmt (Benzol). Ähnliche Beobachtungen machen Richardson und Stern (60) bei dielektrischen Messungen der Relaxationszeiten von Tetrabutylammoniumsalzen. Bei Methanolzusatz zur benzolischen Lösung dieser Salze wird die Bildung höherer Aggregate vermindert, diejenige von Ionenpaaren jedoch begünstigt. In einem kleinen Bereich ist dieser Effekt linear von der Konzentration des polaren Anteils abhängig, von der DK kann er nicht abhängen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Born'sche Theorie immer dann versagen wird, wenn der eine Partner der Lösungsmittelgemische eine erheblich stärkere strukturelle Ordnung und eine sehr unterschiedliche bezw. vom Molenbruch abhängige Basizität besitzt als der andere. Nur wenn beide Partner der Gemische eine ähnliche Struktur und Basizität haben (z.B. zwei Alkohole) dürfte der Born'sche Ansatz erfüllt sein. So zeigt beispielsweise schon die Assoziationskonstante des Tetraäthylammoniumjodids in Nitrobenzol-Azetonitril-Mischungen (61) einen angenähert normalen Verlauf. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Assoziationskonstante und Molenbruch. Die Konstante läßt sich nach der Mischungsregel berechnen ($K_a^M = K_a^N x_N + K_a^A \cdot x_A$). Größere Unstimmigkeiten sind sofort im System Wasser-Azetonitril zu beobachten. Die Aziditätsfunktion im System Azeton-Dioxan (52) zeigt bis zum Gebiet stärkerer Ionenassoziation einen durchaus normalen Verlauf, so daß man auch hier bessere Übereinstimmung mit der Theorie erwarten kann.

b) Die Abweichungen der beiden Meßreihen voneinander

Bei einer genauen Betrachtung des Verlaufs der beiden Kurven (Abb. 15) fallen zwei Gebiete des Molenbruchs auf, in denen deutliche Abweichungen der mit den beiden Methoden bestimmten Konstanten voneinander zu beobachten sind. In reinem Methanol und in sehr methanolreichen Mischungen sind die konduktometrisch bestimmten Konstanten kleiner. Im mittleren Mischungsgebiet sind noch deutlichere Differenzen zu erkennen. Bezogen auf die Äquivalentleitfähigkeit betragen die Abweichungen in reinem Methanol etwa 10 %, im mittleren Mischungsgebiet (70 und 80 Mol % Methanol) etwa 20 %.
Den Grund dafür in der Unzuverlässigkeit der beiden Auswertungsverfahren zu suchen, ist nicht sehr plausibel; denn es ist nicht einzusehen, daß etwaige systematische Fehler der beiden Methoden in ganz bestimmten Gebieten des Molenbruchs eine Annäherung, in anderen Bereichen aber ein Auseinanderstreben der Meßwerte bewirken sollen.
Aus zwei Gründen kann man nun annehmen, daß der auf den optischen Messungen beruhende Verlauf den wahren Konstanten am nächsten kommt. Erstens ist diese Methode voraussetzungsloser, und zweitens wird das statische Gleichgewicht gemessen. Danach mißt man offenbar in bestimmten Bereichen des Molenbruchs Leitfähigkeiten, die der jeweiligen Dissoziation nicht entsprechen.
Da die Viskosität die einzige makroskopisch gemessene Größe ist, die bei der Auswertung der optischen Messungen nicht auftritt, könnte man ihr diese Störungen zuschreiben (evtl. Mikroviskosität). Doch sicherlich ist diese Begründung allein nicht sehr befriedigend. Besonders im mittleren Mischungsgebiet ist der Effekt so groß, daß er kaum damit erklärt werden kann, zumal die makroskopisch gemessene Viskosität bei kleinerem $x_{meth}$ ein Maximum durchläuft. Und schließlich wird beim Wanderungsmechanismus des Protons nur scheinbar eine Viskosität wirksam. Die Geschwindigkeit der sich fortbewegenden Protonen ist nämlich durch andere Größen bedingt als die aller übrigen Ionen (Protonensprungmechanismus!).
In Wasser und wasserreichen Gemischen ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Die Abweichungen in den anderen Gebieten des Molenbruchs dürften verschiedene Ursachen haben.
In reinem Methanol wurden beim vorliegenden Beispiel außerhalb der Streuung der Meßergebnisse konduktometrisch stets niedrigere Konstanten gefunden als bei optischen Messungen. Diese Tatsache läßt einen echten Effekt vermuten. Es könnte in reinem Methanol und in

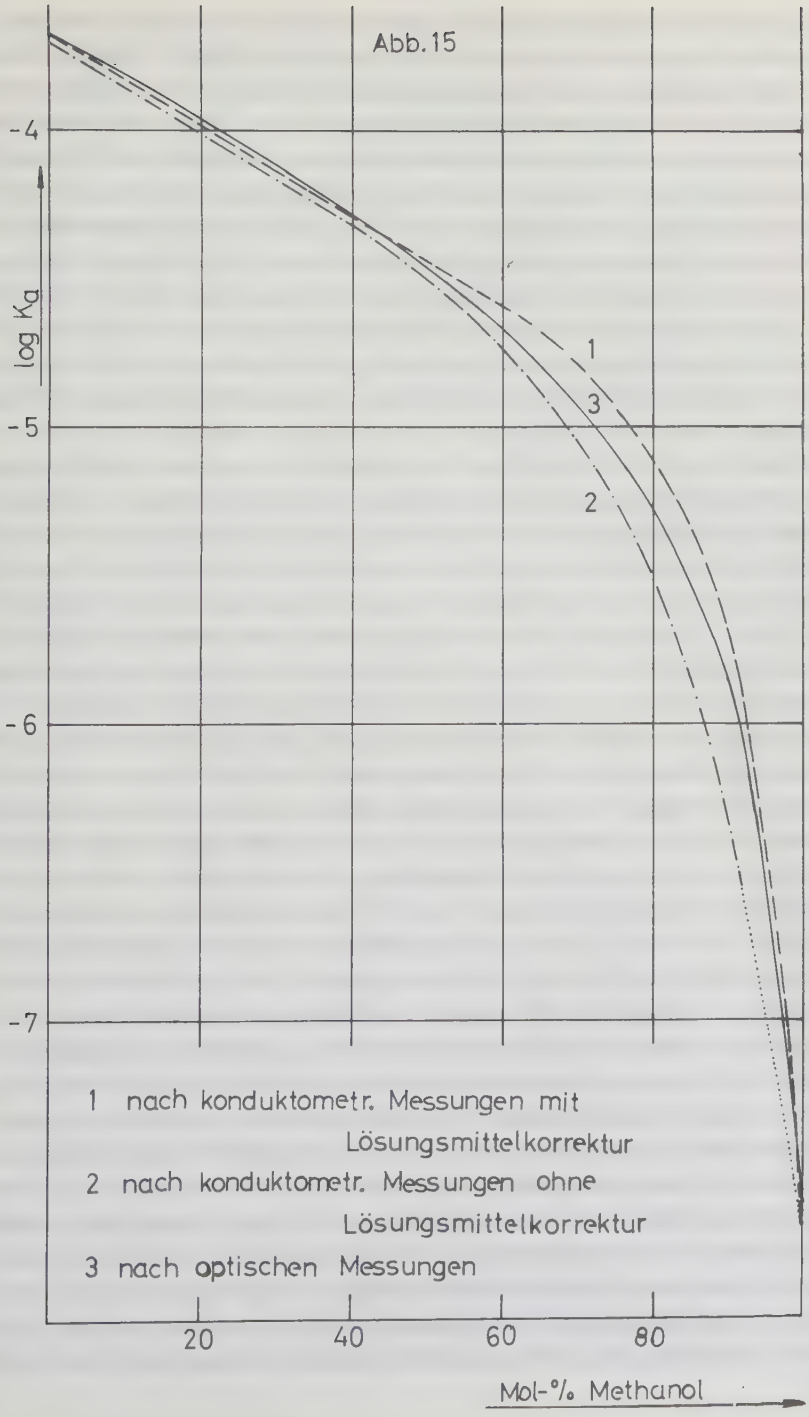


Abb. 15
-4
-5
-6
-7
log Ka
1
3
2
1 nach konduktometr. Messungen mit Lösungsmittelkorrektur
2 nach konduktometr. Messungen ohne Lösungsmittelkorrektur
3 nach optischen Messungen
20
40
60
80
Mol-% Methanol

sehr alkoholreichen Mischungen zur Bildung von geringen Mengen assoziierter Ionenpaare nach Bjerrum des Typs ($CH_3OH_2^+ \cdot DNPh^-$) bezw. ($H_3O^+ DNPh^-$) kommen, die sich erst bei der Gegenüberstellung zweier derartig genauer Meßmethoden finden lassen sollten. Die Abweichungen kommen dann dadurch zustande, daß die Assoziate für die Leitfähigkeit praktisch ausfallen, für die optischen Messungen der Anionenkonzentration dagegen nicht, weil Bjerrum'sche Assoziate und freie Anionen das gleiche Spektrum besitzen (62). Diese Überlegungen decken sich mit den Beobachtungen von v.Halban und Litmanowitsch (63), die bei der Untersuchung von Pikrinsäure in Wasser-Dioxan-Gemischen erstmalig auf Grund von Analogieschlüssen im Gebiet niedriger DK die Existenz von assoziierten Ionenpaaren in Säurelösungen forderten.

Ferner muß auf die Schwierigkeit hingewiesen werden, sehr reines wasserfreies Methanol und sehr reines 2,6-Dinitrophenol herzustellen und die Lösungen bis zur Messung rein und wasserfrei zu halten. Das Dissoziationsgleichgewicht ist hier sehr empfindlich. Geringe Wassermengen und geringe Mengen Verunreinigungen (z.B. Pikrinsäure, Alkali usw.) verändern die Konstante recht beträchtlich. Zudem nehmen die Meßfehler bei beiden Methoden in alkoholreichen Mischungen zum reinen Methanol hin stark zu. Die Äquivalentleitfähigkeit beträgt bei den gemessenen Verdünnungsreihen nur noch 0,1-0,3 % der Grenzleitfähigkeit $\Lambda_o$ (Messung sehr hoher Widerstände, infolgedessen sehr kleine Widerstandsdifferenzen zum reinen Lösungsmittel). Das Fuoss-Kraus-Verfahren (25) ist für die Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht mehr anwendbar. Infolge der geringen Dissoziation (bei Konzentrationen von $10^{-3}$ mol/l beträgt der Dissoziationsgrad $\alpha \sim 10^{-3}$) ist die Extinktion E der zu messenden Lösung bei einer Schichtdicke von 3 cm nur noch 0,1. In diesem Gebiet steigt die Fehlerkurve $\frac{dE}{E}$ steil an. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wird schlechter. Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß für die konduktometrischen und optischen Messungen nicht das gleiche gereinigte 2,6-Dinitrophenol verwendet wurde. Für die optischen Messungen mußte erneut ein Merck'sches Produkt gereinigt werden. Man könnte also besonders die Abweichungen in reinem Methanol auch mit dem unterschiedlichen Reinheitsgrad der beiden verwendeten Produkte erklären. Allerdings konnte dünnschichtchromatographisch kein Unterschied zwischen einem Rest des für die Leitfähigkeitsmessungen verwendeten 2,6-Dinitrophenols und dem für die optischen Messungen benutzten Präparat festgestellt werden.

Ganz andere Gründe dürften dagegen die Abweichungen im mittleren Mischungsgebiet haben. (Diese Abweichungen wurden durch Leitfähigkeitsmessungen mit dem für die optischen Messungen benutzten 2,6-Dinitrophenol erneut bestätigt.) Wie aus Abb. 15 ersichtlich ist, liefert die Konduktometrie zwei Kurven. Bei der Bestimmung von $\Lambda_c$ hat man sich zu überlegen, ob die Leitfähigkeit des Lösungsmittels voll, teilweise oder gar nicht berücksichtigt werden soll. Wofür man sich entscheidet, hängt in erster Linie davon ab, welche Ursachen man für die Lösungsmittelleitfähigkeit annimmt. Eine gewisse Willkür läßt sich dabei offensichtlich nicht vermeiden. (64) Bei einem geringen Gehalt von $CO_2$ oder von mit dem Alkohol flüchtigen schwachen Säuren müßte eine Korrektur unterbleiben; denn die Dissoziation dieser Säuren würde durch den großen Überschuß des Dinitrophenols vollkommen zurückgedrängt. Bei Verunreinigung durch Salze oder salzartige Verbindungen (z.B. Alkaliionen aus den Gefäßen) müßte eine Korrektur bei der Bestimmung von $\Lambda_c$ voll eingehen. Basen dürften bei der Herstellungsweise des reinen Alkohols (letzte Destillation vor der Verwendung über Pikrinsäure) als Verunreinigung nicht in Betracht kommen.

Bei schwachen Elektrolyten und in nichtwässerigen Lösungsmitteln kann der Einfluß der Korrektur recht groß sein. Im vorliegenden Fall sollte dieser Einfluß mit steigendem Alkoholgehalt zunehmen (starke Abnahme der Stärke des Elektrolyten). Das ist auch tatsächlich der Fall. Kortüm und Buck (12) gaben der unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit ermittelten Kurve den Vorzug, weil sich daran die mit Hilfe des Kohlrausch'schen Additivitätsgesetzes gemessenen Werte besser anschließen. Bei einer Vernachlässigung der Lösungsmittelkorrektur würde der vorletzte Meßpunkt vollkommen aus dem Kurvenzug herausfallen. Die aus den optischen Messungen berechnete Kurve liegt zwischen den beiden, die die Konduktometrie liefert. Man könnte daraus schließen, daß die Differenzen zwischen den optisch und konduktometrisch gemessenen Konstanten vollkommen verschwinden würden, wenn man die in der Lösung wirksam werdende Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels in Rechnung stellen könnte. Bemerkenswert bleibt dabei allerdings, daß sich die unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ermittelte Kurve derjenigen aus den optischen Messungen am besten annähert. In wasserreichen und in alkoholreichen Mischungen liegen beide Kurven dicht beieinander. Im mittleren Mischungsgebiet sind die Abweichungen am größten. Die in Rechnung gestellte Lösungsmittelkorrektur wäre dort zu

groß, wenn man die optischen Meßergebnisse als richtig zugrunde legt. Das würde bedeuten, daß zwar der Einfluß der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit dem Molenbruch ständig zunimmt, daß aber die an der Eigenleitfähigkeit vorzunehmende Korrektur im mittleren Mischungsgebiet ein Maximum durchlaufen müßte. Das dürfte eigentlich nur dann verständlich werden, wenn man gleichzeitig annimmt, daß entweder die Eigenleitfähigkeit ein Minimum durchläuft, oder aber daß sich die Art bezw. die Zusammensetzung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit dem Molenbruch ändert. Obwohl diese Schlußfolgerungen eine Deutung der Differenzen auf diese Weise auszuschließen scheinen, muß die Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit stets als mögliche Fehlerquelle im Auge behalten werden. Denn sicherlich ist es nicht leicht vorauszusagen, welche verwickelten Vorgänge sich in diesen Lösungsmittelgemischen abspielen können. Andererseits besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß es sich bei den Differenzen zwischen den optisch und konduktometrisch gemessenen Konstanten um die Auswirkung eines anderen, echten Effektes handelt.

Es könnte sich beispielsweise die Beweglichkeit eines der beiden Ionen aus irgendeinem Grunde stark ändern. Wenn dieser Effekt groß ist, so könnte er sich auf die Berechnung der Konstanten auswirken, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Die Leitfähigkeitsmessungen werden nach dem Verfahren von Fuoss und Kraus (25) ausgewertet. Dazu wird die Onsager-Gleichung umgeformt.

$$\Lambda_c = \alpha(\Lambda_0 - A\sqrt{\alpha \cdot c}) \qquad 34$$

$$\alpha = \Lambda_c/(\Lambda_0 - A\sqrt{\alpha \cdot c}) \equiv \Lambda_c/\Lambda_0 \cdot F(z) \qquad 35$$

$$F(z) = 1 - z(1 - z(1-z)^{-1/3} \ldots)^{-1/2} \approx 1 - z/\sqrt{1-z}$$

$$z = A \cdot \Lambda_0^{-3/2}\sqrt{c \cdot \Lambda_c}$$

$$A = B\Lambda_0 + D$$

Der Ausdruck für $\alpha$ wird in die Gleichung für die thermodynamische Dissoziationskonstante eingesetzt.

$$K_a = K_c \cdot f_{\pm}^2 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \cdot f_{\pm}^2 = \frac{\left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0 \cdot F(z)}\right)^2 \cdot c \cdot f_{\pm}^2}{1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0 F(z)}} \qquad 36$$

Durch Umformen erhält man den Ausdruck für die Iteration.

$$\frac{F(z)}{\Lambda c} = \frac{1}{K_a \cdot \Lambda_0^2} \cdot \frac{\Lambda c \cdot c \cdot f_x^2}{F(z)} + \frac{1}{\Lambda_0} \qquad 37$$

$$y = a \cdot x + b$$

$\Lambda c/\Lambda_0 F(z) = \alpha$ ist mit dem aus der Onsager-Gleichung erhaltenen Ausdruck identisch. Die Differenzen können infolgedessen nur über die Onsager-Gleichung in Verbindung mit dem Auswertungsverfahren in die Konstanten gelangen.

Alle gemessenen $\Lambda c$-Werte einer Verdünnungsreihe werden nach der oben abgeleiteten Methode zur gleichzeitigen Ermittlung von $\Lambda_0$ und $K_a$ verwendet. Formt man die Gleichung etwas um in

$$(F(z))^2 = \frac{\Lambda c^2}{\Lambda_0^2} \cdot \frac{c \cdot f_x^2}{K_a} + \frac{\Lambda c \cdot F(z)}{\Lambda_0}, \qquad 38$$

so scheint es, als würde jeder Änderung von $\Lambda_0$ mit zunehmendem Molenbruch des Lösungsmittels eine entsprechende Änderung von $\Lambda_0$ gegenüberstehen. Auch bei starken Leitfähigkeitsänderungen im Verlauf der verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen sollte eine der Dissoziation entsprechende Konstante gefunden werden, wenn sich die Leitfähigkeitseffekte in $F(z)$ ebenfalls kompensieren.

$$F(z) = 1 - \frac{z}{\sqrt{1-z}} \qquad 39$$

$$z = \frac{A\sqrt{c \cdot \Lambda c}}{\sqrt{\Lambda_0^3}} - \frac{B\sqrt{c \cdot \Lambda_0}}{\sqrt{\Lambda_0}} - \frac{D\sqrt{c \cdot \Lambda c}}{\sqrt{\Lambda_0^3}} \qquad 40$$

Tatsächlich ist es jedoch so, daß $\Lambda_0$ im Nenner des zweiten Summanden des Ausdrucks für z um eine Zehnerpotenz höher auftritt als $\Lambda c$ im Zähler. Das bedeutet, daß sich Beweglichkeitsänderungen, die mit $\Lambda c$ gemessen werden, beim Iterationsverfahren in $\Lambda_0$ nicht entsprechend auszuwirken brauchen. Solange jedoch diese Effekte im Verhältnis zum Gesamtwert von $\Lambda c$ relativ klein sind, werden sie sich nicht bemerkbar machen. Erst bei höheren Größenordnungen und bei sehr genauen Messungen sollte ihr Einfluß sichtbar werden, und zwar wird z zu groß und damit $F(z)$ zu klein, wenn die Beweglichkeit eines der beiden Ionen stark abnimmt. Bei zu kleinem $F(z)$ liefert die Konduktometrie zu große Dissoziationskonstanten und umgekehrt. Es muß nun überlegt werden, wodurch die Ionenbeweglichkeiten stark verändert werden könnten. Da die Grenzleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung für alle Säuren in Wasser-Al-

kohol-Gemischen einen ähnlichen Verlauf zeigt (12,46,51,53,54), weil das Proton den weitaus größten Teil der Leitfähigkeit liefert, kann man sich auf seine Betrachtung beschränken.
Das Proton ist in wässeriger Lösung stark hydratisiert, und der hohe Wert der Hydratationsenergie (276 kcal/mol) läßt auf eine starke spezifische Wechselwirkung zwischen dem Proton und den Wassermolekülen schließen. Infolgedessen wird das Proton auch bis zu verhältnismäßig hohen Alkoholkonzentrationen hin praktisch ausschließlich Bindungen mit Wassermolekülen eingehen. Das $H^+$ wird in bestimmte, den jeweiligen Verhältnissen entsprechende Wasseraggregate eingelagert.
In der angelsächsischen Literatur wird im wesentlichen mit verhältnismäßig festen, größeren Aggregaten einer Species operiert. Nach neuesten Arbeiten (65) soll das Wasser bei Zimmertemperatur eine di-trigonale-dipyramidale $D_{3h}$-Struktur ($\bar{6}$ m2) besitzen. Dieses Modell wird aus der Röntgenstrahlenbeugung ($K_\alpha$ -Linie des Mo) berechnet. Es besteht aus einem eisähnlichen Gerüst, in welchem jedes O-Atom tetraedrisch von anderen O-Atomen umgeben ist. Es sollen sich Lagen von gefalteten, sechsgliedrigen Ringen bilden. Durch die spiegelsymmetrische Verknüpfung zweier Lagen sollen vielflächige Höhlungen entstehen, die zu 50 % mit interstitiellen $H_2O$-Molekülen besetzt sein sollen (die O-O-Abstände werden angegeben). Diese Clathrate sind jedoch nicht mit den von Pauling (66) vorgeschlagenen identisch.
Die Publikationen in der deutschen Literatur fußten jedoch im wesentlichen auf den Arbeiten von Eucken (67), der auf Grund von thermodynamischen Überlegungen ganz bestimmte Aggregate verschiedener Größe postulierte, deren prozentualer Anteil im Wasser temperaturabhängig ist. In jüngster Zeit sind die Eucken'schen Ansichten auf Grund von Elektronenbeugungsuntersuchungen an Wasser wieder aufgegriffen worden (68).
Der hohe Absolutwert der Beweglichkeit des Protons in Wasser und ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit weisen auf einen speziellen Wanderungsmechanismus hin. Schon frühzeitig wurde der Mechanismus des Protonensprungs über Wasserstoffbrücken diskutiert (69-71). Auch für die Alkohole kann man auf Grund der anomal hohen Protonenbeweglichkeit einen Sprungmechanismus als erwiesen ansehen (53, 54,72,73).
Damit kann man sich die Leitungsmechanismen des Protons in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung folgendermaßen vor-

stellen. Da das Proton infolge der hohen Hydratationsenergie bis zu relativ hohen Alkoholkonzentrationen fast ausschließlich Bindungen zu Wassermolekülen eingehen dürfte, sollte es auch in diesem Gebiet praktisch nur über Wasserstoffbrücken von $H_2O$-Aggregaten springen. Bei zunehmendem Alkoholzusatz wird die Wahrscheinlichkeit des Protonensprungs von einem Wasseraggregat zu einem anderen immer geringer. Bei etwa 90 Mol % Alkohol erreicht $\Lambda_o$ ein Minimum. Dort kommt die Protonenbeweglichkeit in die Größenordnung der Beweglichkeit anderer kleiner Ionen (z.B. $Li^+$). Aus dieser Tatsache muß man schließen, daß sich ein Sprungmechanismus nicht mehr wesentlich bemerkbar macht. Das solvatisierte Proton wandert im elektrischen Feld, weil die Konzentration von Wasseraggregaten bezw. die Zahl von Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen zu gering wird, um einen Sprungmechanismus über Wasserstoffbrücken zwischen $H_2O$-Molekülen zu gewährleisten, und weil das Methanol trotz seiner relativ hohen Konzentration offenbar noch nicht um das Proton konkurriert. Erst oberhalb von etwa 90 Mol % Alkohol steigt die Protonenbeweglichkeit wieder stark an. Von dort an dürfte das Proton mit zunehmendem Alkoholgehalt im Gemisch immer häufiger Bindungen mit Alkoholmolekülen eingehen. Auf Grund des starken Anstiegs der Protonenbeweglichkeit in diesem Gebiet muß man annehmen, daß sich mit weiter zunehmendem Alkoholgehalt entsprechend dem Gleichgewicht der jeweiligen Mischung der Protonensprungmechanismus über die Wasserstoffbrücken der Alkoholkettenaggregate immer stärker bemerkbar macht.

Nach diesen Überlegungen liegen die deutlichen Abweichungen der optisch gemessenen Konstanten von den konduktometrisch bestimmten in einem Gebiet, in dem die Protonenleitung allein vom Wasser besorgt wird. Um irgendwelche sich in den Dissoziationskonstanten auswirkenden Leitungseffekte erklären zu können, sei deswegen zunächst kurz etwas näher auf die Extrabeweglichkeit des Protons in Wasser eingegangen. Wenn man diese Erkenntnisse auf die alkoholischen Mischungen überträgt, so kann man im betreffenden Gebiet eine spezielle Erhöhung oder aber Hemmung der Protonenbeweglichkeit verstehen. Es kann sogar diskutiert werden, welcher der beiden durch die Konduktometrie ermittelten Kurven (Abb. 15) der Vorzug zu geben ist. Selbstverständlich ist eine exakte Lösung dieses Problems gegenwärtig ebensowenig möglich, wie es noch immer keine exakte Theorie der DK von Wasser und den Wasser-Alkohol-Mischungen gibt. Hier

wie dort müßten Strukturparameter berücksichtigt werden, die jeweils halbempirisch ermittelt werden müssen, da die bisher vorhandenen Informationen für eine exakte Behandlung nicht ausreichen. Man kommt jedoch bereits zu Ergebnissen, die mit den besonderen Verhältnissen der Protonenbeweglichkeit gut übereinstimmen.
Vor allem eine richtige Darstellung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Protonenbeweglichkeit, die schon früher untersucht wurden (74-77), bereitete immer große Schwierigkeiten. Auf die älteren theoretischen Deutungen (78-84) sei in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen.
Wicke, Eigen und Ackermann (85) konnten später zeigen, daß auch die von Gierer und Wirtz entwickelte Theorie (84) noch einige Schwierigkeiten in sich birgt, obwohl sie mit den wichtigsten experimentellen Daten gut übereinstimmt. Aus den dielektrischen (86) und thermischen Eigenschaften (85,87,88) wässeriger Säurelösungen kann man nämlich schließen, daß das $H_3O^+$-Ion genauso wie andere kleine einwertige Ionen (z.B. $Li^+$) stark hydratisiert ist. Besonders aus diesem Grunde wurde das von Gierer und Wirtz gegebene Modell etwas abgeändert, und zwar lassen sich verschiedene Hydratationsstufen des Protons erwarten (89).
Die primäre Hydratation führt zur Bildung des $H_3O^+$-Ions. Seine Existenz läßt sich in wässeriger Lösung nicht nachweisen, wurde aber massenspektrometrisch in ionisiertem Wasserdampf bestätigt (90).
Die symmetrische Ladungsverteilung der positiven Überschußladung im $H_3O^+$ führt zur Bildung von drei sehr stabilen Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten $H_2O$-Molekeln. Es entsteht mit der sekundären Hydratation der $H_9O_4^+$ - Molekülkomplex, innerhalb dessen das Proton offenbar eine sehr hohe Beweglichkeit besitzt. Das zentrale $H_3O^+$ würde dann einem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons entsprechen. Die besondere Stabilität des $H_9O_4^+$ - Komplexes läßt sich ebenfalls massenspektrometrisch mit Hilfe der Feldionisationsmethode nachweisen (90). Auch die nach der Gleichgewichtseinstellung bei der Glimmentladung auftretenden Ionisationsprodukte zeigen ein scharfes Häufigkeitsmaximum für das $H_9O_4^+$ an (91).
Durch die Ausbildung von weiteren Wasserstoffbrückenbindungen an der Peripherie des $H_9O_4^+$ - Komplexes kommt es zur tertiären Hydratation in flüssiger Phase. Diese Bindungen sind jedoch ziemlich labil. Die entsprechenden Komplexe sind infolgedessen auch nicht direkt nachweisbar.
Dieses Modell verträgt sich mit allen bekannten experimentellen Be-

funden, einschließlich der thermodynamischen, kinetischen, dielektrischen und spektroskopischen Eigenschaften von Säurelösungen (85, 92,93).

Schließlich dürfte der von Gierer und Wirtz (84) definierte Strukturfaktor $f_o \cdot (p,T)$ nur für reines Wasser gelten; denn in unmittelbarer Nachbarschaft der $H_3O^+$ - Ionen sollte die Wasserstruktur stark gestört sein. Gerade diese gestörte Struktur wird für die Protonenwanderung von entscheidender Bedeutung sein.

Hiernach und unter Berücksichtigung der Hydratation des $H_3O^+$-Ions kann man die verschiedenen Leitungsmechanismen folgendermaßen interpretieren:

1.) Der Protonenübergang vom zentralen $H_3O^+$ des Hydratationskomplexes zu einem benachbarten $H_2O$-Molekül ist geschwindigkeitsbestimmend für die Protonenbeweglichkeit. Die Ausbildung der neuen Hydratstruktur verläuft rasch, bevor das Proton in seine Ausgangslage zurückkehren kann.

2.) Die Protonen des $H_3O^+$ fluktuieren sehr oft zwischen dem zentralen $H_3O^+$ und den benachbarten $H_2O$ - Molekülen der sekundären Hydratstruktur hin und her. Erst nach vielen solcher Schwingungen verschiebt sich das Zentrum des Hydratkomplexes um eine Wasserstoffbrückenlänge. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dann die Strukturumlagerung (Strukturdiffusion).

Der erste Mechanismus liegt im Eis vor. Hier wurde die höchste Protonenbeweglichkeit (94,95) beobachtet, da die ideale tetraedrische Wasserstoffbrückenstruktur ein Maximum an Protonenübertragungsmöglichkeiten bietet. Die Protonenbeweglichkeit liegt um eine Größenordnung über der in flüssigem Wasser.

In Wasser dürfte Mechanismus 2 vorliegen. Diese Annahme wird besonders durch zwei Tatsachen gestützt. Einmal wurde aus der anomalen Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von Wasser und Elektrolytlösungen der Strukturdiffusionskoeffizient der Hydratkomplexe abgeschätzt (96). Er stimmt größenordnungsmäßig mit dem der Protonenbeweglichkeit überein. Zum anderen konnte das $H_3O^+$ - Ion spektroskopisch nur in konzentrierten Säurelösungen nachgewiesen werden (97-101), wo das Wasserangebot für die vollkommene Hydratisierung aller $H_3O^+$ zu höheren Hydratkomplexen nicht mehr ausreicht. Daraus, aus der Verbreiterung der Wasserbande bei 3 $\mu$ und aus der Verflachung ihrer langwelligen Flanke, kann man schließen, daß die Lebensdauer eines einzelnen $H_3O^+$-Ions nur in der Größenordnung der jeweiligen reziproken IR-Frequenzen liegt ($10^{-13}$-$10^{-14}$ s).

Die Verbreiterung der OH-Schwingungsfrequenz und die Verflachung ihrer langwelligen Flanke ist dieser kurzen Lebensdauer zuzuschreiben. Dieses Gebiet sollte den Fluktuationsfrequenzen des Protons innerhalb der $H_9O_4^+$-Komplexe entsprechen. Würde die Lebensdauer der $H_3O^+$-Ionen der meßbaren Protonenbeweglichkeit entsprechen, dann müßte die IR-Bande der OH-Schwingung schärfer sein, und die $H_3O^+$-Frequenz sollte auch in verdünnten Säurelösungen zu finden sein.
Die Protonenwanderung besteht also in einem Transportprozeß, bei dem sich der gesamte Wasserstoffbrückenkomplex jeweils über die Länge des O-O-Abstandes in einer Wasserstoffbrücke bewegt (2,76 Å, wenn man den O-O-Abstand mit dem im reinen Wasser gleichsetzt). Es verschiebt sich dabei die mittlere Position der fluktuierenden Ladung. Das geht mit dem gerichteten Auf- und Abbau verschiedener Wasserstoffbrücken der tertiären Hydratation und einer Orientierung der Wassermoleküle an der Peripherie des neuen $H_9O_4^+$-Komplexes einher. Diese Strukturdiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend für die Driftbeweglichkeit des Protons.
Der langsamste dielektrische Relaxationsprozeß in Wasser hat eine Zeitkonstante von ungefähr $10^{-11}$ sec und eine Aktivierungsenergie von 4,5 kcal/mol (102,103). Dieser Prozeß entspricht dem Herausbrechen von Wassermolekülen mit 2 Wasserstoffbrückenbindungen (sekundäre Hydratation). Ein weiterer Relaxationsprozeß mit einer Zeitkonstante von ungefähr $10^{-12}$ sec entspricht der Orientierung bezw. Loslösung schwächer über Wasserstoffbrücken an den Komplex gebundener Wassermolekeln (tertiäre Hydratation). Diese Zeitkonstante stimmt größenordnungsmäßig mit der zur Verschiebung der mittleren Position der fluktuierenden Ladung um eine Wasserstoffbrückenlänge gehörenden überein ( $\tau_D = s^2/6D = 2 \cdot 10^{-12} s$ ).

Man hat sich also vorzustellen, daß die Geschwindigkeit der Driftbeweglichkeit des Protons durch Vorgänge in der tertiären Hydratationsstufe bestimmt wird.
Will man sich ein Modell machen, so kann man sich das folgendermaßen vorstellen (s.Abb. 16).
Solange Wassermoleküle als tertiäre Hydratationsstufe des Protons über Brückenbindungen mit dem $H_9O_4^+$ - Komplex verknüpft sind, bleiben die Moleküle der sekundären Hydratationsstufe infolge der Beanspruchung der peripheren Protonen relativ fest im $H_9O_4^+$ - Komplex gebunden. Reißen jedoch $H_2O$ -Moleküle der tertiären Hydratationsstufe ab, so dürfte auch die Ablösung eines Wassermoleküls aus dem $H_9O_4^+$ - Komplex unter Mitnahme der fluktuierenden Ladung wahr-

scheinlicher werden. Die mittlere Zentralposition des Protons würde sich dabei unter gleichzeitigem Aufbau eines neuen Hydratationskomplexes um eine Wasserstoffbrückenlänge verschieben.

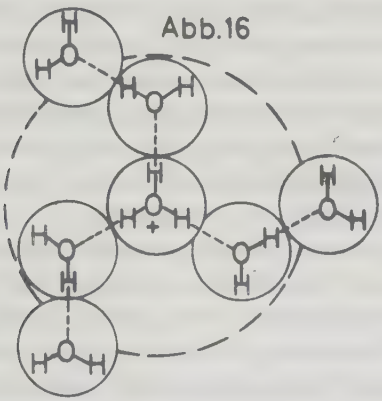



Abb. 16 Hydratationsmodell des Protons in wässeriger Lösung

Eine andere Möglichkeit wäre die folgende: Infolge des Ablösens einer $H_2O$-Molekel der tertiären Hydratation wird der Sprung der fluktuierenden Ladung aus dem in seiner Stabilität begünstigten $H_9O_4^+$ - Komplex in einen anderen bereits vorhandenen Komplex (z.B. $H_8O_4$) wahrscheinlich. Die Zentralposition der positiven Überschußladung würde sich dabei um mindestens 2 Wasserstoffbrücken verschieben. Diese Möglichkeit besitzt auch einige Wahrscheinlichkeit, da die Zeitkonstante der Driftbeweglichkeit des Protons über zwei Wasserstoffbrücken ($10^{-12}$ s) besser mit der Zeitkonstante der Ablösung eines $H_2O$-Moleküls aus der tertiären Hydratation übereinstimmt.

Eine exakte Lösung dieses Problems ist gegenwärtig nicht möglich. Man muß mit halbempirischen Abschätzungen operieren ähnlich jenen, die zum Faktor $f_o(p,T)$ (34) führen. Diesem Faktor wäre dann die Loslösungsgeschwindigkeit der Wassermoleküle aus den Wasserstrukturkomplexen proportional. Die im Inneren eines Komplexes gebundenen $H_2O$ - Molekeln werden zu langsam herausgelöst, da hierzu zwei Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden müssen. Ihr Anteil dürfte deswegen in $f_o(p,T)$ nicht berücksichtigt werden.

Mit diesem Modell lassen sich die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Protonenbeweglichkeit gut erklären. Bei Temperaturerhö-

hung wird der Abbau der tertiären Hydratationsstufe infolge der Wärmebewegung erleichtert. Bei Druckerhöhung nimmt die Konzentration der großen, voluminösen Komplexe mit tertiärer Hydratation ab. In beiden Fällen nimmt die Protonenbeweglichkeit zu. Die Temperaturkurve der Extrabeweglichkeit des Protons (die Wanderungsgeschwindigkeit des ähnlichen $Li^+$-Ions unter gleichen Bedingungen wurde abgezogen) durchläuft bei hohen Temperaturen ein Maximum. (84) Dort dürfte das Optimum der Protonenübertragungsmöglichkeiten in flüssiger Phase erreicht sein, weil praktisch keine tertiäre Hydratation mehr vorliegt. Den Abfall nach diesem Maximum kann man sich auf zweierlei Weise erklären.
Entweder werden die in diesem Gebiet möglicherweise noch vorhandenen linearen Assoziate auf Kosten der Bildung von freien $H_2O$-Molekeln bezw. $H_3O^+$-Ionen abgebaut. Die Zahl der für den Sprungmechanismus notwendigen Wasserstoffbrücken würde damit abnehmen. Oder es bleiben aber bestimmte in ihrer Stabilität begünstigte Wasser- bezw. Hydratationskomplexe (90,91) auch bei weiter steigender Temperatur erhalten. Der Abfall der Extrabeweglichkeit des Protons wäre in diesem Falle damit zu erklären, daß die verbleibenden Wasserkomplexe im statistischen Mittel nicht mehr so günstig zueinander liegen. Die Orientierung und Reorientierung bezw. die Neuformierung von $H_9O_4^+$ - Komplexen nach dem Sprung wird so stark behindert, daß Protonensprünge immer unwahrscheinlicher werden.
Dieses Modell der Wasserassoziation, besonders in Gegenwart von Protonen, läßt sich nun auch auf die Verhältnisse in den wässerigen Mischungen der vorliegenden Arbeit anwenden. Es muß allerdings dabei berücksichtigt werden, daß im Wasser außer der oben beschriebenen Komplexbildung noch eine gewisse Fernordnung vorhanden ist. Diese führt bei Zimmertemperatur zu sog. Wasserschwärmen. Diese Schwarmbildung bedeutet eine der Temperatur entsprechende Annäherung an die Eisstruktur.
Bei kleinen Alkoholkonzentrationen dürfte diese Schwarmstruktur zunächst erhalten bleiben. Das Methanol schiebt sich unter Eingehen von Wasserstoffbrückenbindungen mit den peripheren Wassermolekeln zwischen solche Schwärme. Weiterer Alkoholzusatz ist durch Vorgänge in der tertiären Hydratation des Protons bezw. an der Peripherie der größeren Wasserkomplexe gekennzeichnet. Diese Überlegungen scheinen besonders durch den Verlauf der Dichtekurve gestützt zu werden; denn dieser Mechanismus würde eine Aufweitung der Flüssigkeitsstruktur bedeuten (siehe Abschnitt a der Diskussion S.32).

Wenn man sich nun vergegenwärtigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Protonensprungs in Vorgängen in der tertiären Hydratationsstufe der Protonen zu suchen ist, dann kann man eine Erhöhung der Protonenbeweglichkeit erwarten, wenn die Loslösung einer Alkoholmolekel aus der tertiären Solvatation weniger Energie benötigt als die einer Wassermolekel am gleichen Platz. Wie oben gezeigt wurde, sollten in diesem Falle die der tatsächlichen Dissoziation nicht entsprechenden Leitfähigkeitswerte eine zu niedrige Dissoziationskonstante liefern ( $\Lambda_o$ wird zu groß). Die untere Kurve in Abb. 15 würde den konduktometrisch gemessenen Verhältnissen entsprechen. Jedoch besonders zwei experimentelle Befunde sprechen gegen diese Überlegungen.

In dem Bereich, in dem beide mit Hilfe der Konduktometrie ermittelten log $K_a$-Kurven (Abb. 15) starke Abweichungen von den photometrisch bestimmten Werten aufweisen (also bei etwa 70 Mol % Methanol), streben die $\Lambda_o$-Werte relativ flach ihrem Minimum bei ungefähr 90 Mol % Methanol zu. Obwohl diese $\Lambda_o$-Werte falsch berechnet wurden, läßt sich dennoch aus diesem Verlauf nur schwer eine Erhöhung der Protonenbeweglichkeit verstehen. Zum anderen erreichen die wässerigen Mischungen des Methanols bei etwa 70 Mol % Methanol ein Maximum der Basizität. Durch den fortschreitenden Abbau der Wasseraggregate bezw. der Tertiärstruktur der Hydratationskomplexe bei gleichzeitigem Ersatz der $H_2O$ - durch Alkoholmoleküle wird die Protonenaffinität des Wassers nur unzureichend durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Alkoholmolekeln abgesättigt. Diese Bindungen dürften deswegen verhältnismäßig fest sein. Selbst wenn man annimmt, daß das Ablösen der Methanolmoleküle aus der tertiären Solvatation des Protons infolge der im Vergleich zum Wasser geringeren Protonenaffinität erleichtert wird, so dürfte die Loslösung des Protons mit dem Wassermolekül der Sekundärstufe und die Neuformierung eines neuen Komplexes bezw. der Wechsel in einen bereits vorhandenen, vorgebildeten Komplex erschwert sein. Man hat sich nämlich vorzustellen, daß sich die peripher an die Komplexe gebundenen Alkoholmoleküle mit ihren hydrophoben Resten berühren. Dadurch wird im Gegensatz zur Kettenstruktur in reinem und hochprozentigem Alkohol der Protonenübergang gehemmt.

Man hat also der oberen der durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten log $K_a$-Kurve (Abb. 15) den Vorzug zu geben. Sie gibt die konduktometrisch meßbaren Verhältnisse in Verbindung mit dem Auswer-

tungsverfahren richtig wieder. Allerdings entspricht sie der Dissoziation des Elektrolyten nicht.

Zum besseren Verständnis der Protonenleitungsmechanismen im Verlauf des gesamten Molenbruchs bleibt jetzt noch die Frage nach dem Assoziationsverhalten des Wassers bei zunehmender Verdünnung mit Methanol offen. Diese Frage wurde schon weiter oben angeschnitten, weil das Basizitätsmaximum der Gemische in einem Gebiet des Molenbruchs liegt, der relativ weit von dem des Leitfähigkeitsminimums entfernt ist. Wenn der Abbau der Wasserkomplexe schließlich zu einzelnen $H_2O$-Molekülen bezw. methanolisierten $H_3O^+$-Ionen führt, so sollte geklärt werden, in welchem Gebiet des Molenbruchs sie auftreten. Diesem Zweck sollten spektroskopische Messungen der salzsauren Gemische im Gebiet der Grundschwingung der O-H-Valenz dienen. Sie wurden mit dem IR-Spektrometer Perkin-Elmer Modell 21 mit $CaF_2$-Prisma durchgeführt. In die Küvetten mit variabler Schichtdicke wurden Infrasil-Fenster eingesetzt. Diese Fenster zeigen nur eine sehr geringe O-H-Absorption, die bei der Aufnahme der Spektren durch eine leere Küvette mit Infrasil-Fenstern im Vergleichsstrahlengang kompensiert wurde.

Diesen Messungen lagen die folgenden Überlegungen zugrunde.

Wasser und Alkohole haben in flüssigem Zustand eine durch die Wasserstoffbrücken-assoziation stark verbreiterte Grundschwingungsbande im Gebiet von 3 $\mu$. Bei Protonenzusatz wird die langwellige Bandenflanke zusätzlich abgeflacht und verbreitert. Das wird stets damit in Zusammenhang gebracht, daß das Proton innerhalb bestimmter kleiner Lösungsmittelkomplexe sehr häufig seinen Platz wechselt. Das Gebiet der langwelligen Bandenflanke würde dann der zugehörigen Platzwechselfrequenz entsprechen. Infolge der relativ kurzen Lebensdauer der jeweiligen Zustände ist der Frequenzbereich, in dem sich das zugesetzte Proton bemerkbar macht, breit und verwaschen.

Wenn in irgendeinem Mischungsgebiet verhältnismäßig stabile $H_3O^+$-Ionen auftreten, wie es von den Autoren sowohl für das Basizitätsmaximum (52) als auch für das Minimum von $\Lambda_o$ gefordert wird, so müßten sich diese im Spektrum bemerkbar machen, und zwar müßte zunächst einmal die durch die fluktuierenden Protonen verursachte Verbreiterung der langwelligen Flanke der OH-Assoziationsbande wieder verschwinden. Ferner sollte eine neue, gegenüber der OH-Assoziationsbande nach langen Wellen hin verschobene Absorptions-

bande auftreten, die den (sicherlich methanolisierten) $H_3O^+$-Ionen zuzuordnen wäre. Denn nach allen bisherigen experimentellen Befunden ist in den betreffenden Gebieten ein Protonenwechsel vom $H_3O^+$ zum Methanol, dem ein Sprungmechanismus über Alkoholketten folgen könnte, unwahrscheinlich. Das heißt also, die erheblich größere Lebensdauer des $H_3O^+$-Ions sollte sich bemerkbar machen. Das Absorptionsmaximum wird nach einem Vergleich mit der $NH_3$-Grundschwingungsfrequenz bei etwa 3,4 $\mu$ erwartet.

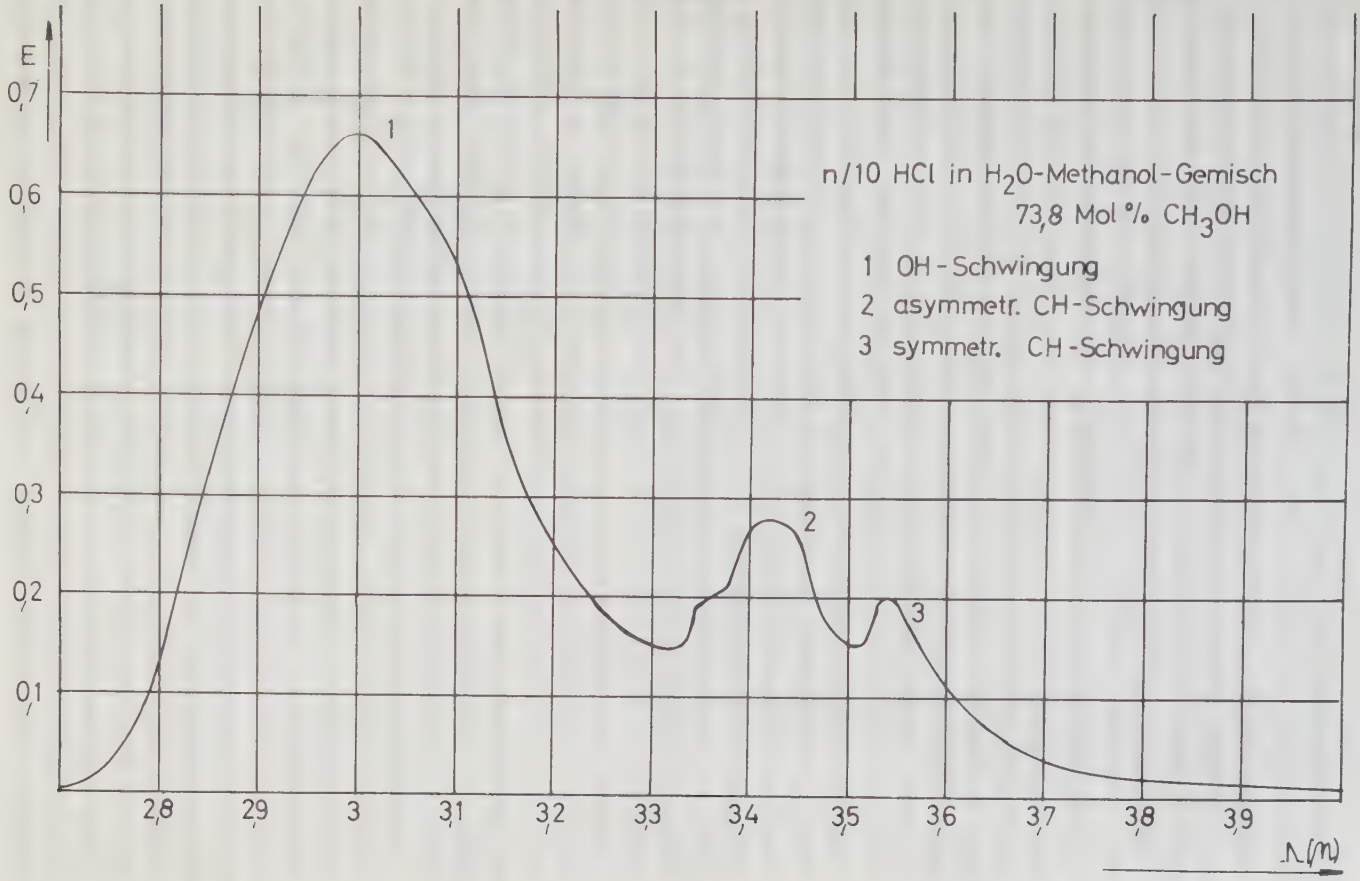
In Abb. 17 ist eines der Spektren wiedergegeben, die von n/10-salzsauren Lösungen im Bereich des gesamten Molenbruchs aufgenommen wurden. Eine quantitative Auswertung dieser Spektren war leider nicht möglich. Mit der zur Verfügung stehenden Küvette ließ sich die notwendige Schichtdicke (ca. 3 $\mu$) nicht reproduzieren. Außerdem konnte die jeweilige Schichtdicke mit Hilfe der Interferenzmethode nicht bestimmt werden. Wie die Interferenzfiguren zeigten, ist es mit dieser Methode nicht möglich, die Fenster exakt parallel zu bekommen. Ein Keilfehler ist stets vorhanden.

Dennoch läßt sich soviel sagen, daß relativ stabile $H_3O^+$-Ionen in keinem Mischungsgebiet aufzutreten scheinen. Zwar ist eine Schulter auf der kurzwelligen Bandenflanke der asymmetrischen C-H-Schwingung zu beobachten (maximale Ausprägung bei etwa 74 Mol-% Methanol), doch dürfte das mit einer Aufspaltung infolge Aufhebung einer Entartung zusammenhängen. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, daß auch in reinem Methanol die Schulter schon angedeutet wird. Die optimale Ausprägung dieser Schulter bei ca. 74 Mol % Methanol ist jedoch nicht ohne weiteres zu erklären.

Diese Ergebnisse würden bedeuten, daß die Wasser- bezw. Hydratationskomplexe in keinem Falle vollkommen abgebaut zu werden scheinen, jedenfalls nicht bis zu einem Alkoholgehalt von 90 Mol %, wo das Wasser den Protonentransport allein besorgt. Die Widersprüche zwischen den Ansichten über die Ergebnisse der konduktometrischen Messungen und denen über die Meßergebnisse der Protonenaffinität wären damit sofort beseitigt.

Für eine endgültige Aussage muß jedoch zunächst einmal versucht werden, die $H_3O^+$-Frequenz festzulegen. Zum anderen müssen die Wasser-Methanol-Mischungen mit höheren Protonenkonzentrationen untersucht werden. Schließlich wird eine quantitative Auswertung der Spektren notwendig sein.

Abb. 17


E
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1
2
3
n/10 HCl in $H_2O$-Methanol-Gemisch
73,8 Mol % $CH_3OH$
1 OH-Schwingung
2 asymmetr. CH-Schwingung
3 symmetr. CH-Schwingung
2,8
2,9
3
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
3,6
3,7
3,8
3,9
λ (μ)

## C. Die Ionenassoziation des Lithiumpikrats in 2-Propanol

### 1.) Einleitung

Es ist seit langem bekannt, daß Salze in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante Assoziate bilden, und zwar werden verschiedene Salze im gleichen Lösungsmittel bei gleicher ionaler Konzentration um so stärker assoziieren, je höher ihr Wertigkeitstyp ist. Die durch die Ionenassoziation verursachten Abweichungen von den Debye-Hückel'schen Grenzgesetzen können mit Hilfe der Bjerrum'schen Assoziationstheorie (104) gedeutet und zum Teil auch quantitativ wiedergegeben werden.

Auf Grund der Untersuchungen einer großen Zahl von Autoren wird deutlich, daß in Elektrolytlösungen die folgenden Gebilde nebeneinander vorliegen können:

a) Freie solvatisierte Ionen. Die Ionen sind durch eine große Zahl von Lösungsmittelmolekülen voneinander getrennt. Die thermischen Kräfte überwiegen die gegenseitigen elektrischen Anziehungsenergien.

b) Assoziierte Ionenpaare (solvent shared ion-pairs).
Die Ionen sind zwar durch ein oder auch durch mehrere Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt, jedoch sind die elektrostatischen Kräfte so groß, daß die Assoziate eine Anzahl Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen überdauern können.

c) Ionendipole (contact ion-pairs).
In diesem Fall ist die elektrische Wechselwirkungsenergie zwischen den Partnern so groß, daß sogar ihre primäre Solvathülle teilweise zerstört wird. Dadurch kommen die beiden Ionen in enge Berührung miteinander.

d) Chemische Assoziate.
Die beiden Partner werden durch eine Elektronenbindung zusammengehalten. Bei Ionen gleicher Ladungszahl liegt hier das neutrale Molekül vor.

Der jeweilige Anteil der einzelnen Species wird von der Art und Konzentration der Ionen sowie vom Lösungsmittel abhängen.

Ferner können einzelne Ionen mit zwei entgegengesetzt geladenen Ionen assoziieren. Diese sog. Tripelionenassoziate haben sich auch verschiedentlich bemerkbar gemacht. Ihre Bildung wird bei hohen Ionenkonzentrationen, niedriger Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und vor allem bei hoher Ladungsdichte der Ionen begünstigt.

Typ b, c und d erhöhen den Widerstand bei Leitfähigkeitsmessungen in gleicher Weise. Die Tripelionenassoziate werden eine gegenüber dem dritten, freien Partner des Assoziates verminderte Leitfähigkeit besitzen. Man kann nur indirekt aus der merkwürdigen Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von $\sqrt{c}$, von der Dielektrizitätskonstanten und der Temperatur auf die Ionenassoziation schließen. Die Unterscheidung der einzelnen Species der Assoziate bereitet stets große Schwierigkeiten. Auch die Bjerrum'sche Assoziationstheorie erfaßt diese Verfeinerungen nicht. Aus diesem Grunde soll in diesem Zusammenhang auf die große Zahl der konduktometrischen Arbeiten nicht näher eingegangen werden.

Das Absorptionsspektrum der Ionenassoziate des Typs b dürfte sich wenig von jenem der freien solvatisierten Ionen unterscheiden. Die Coulomb'schen Kräfte wirken über so große Entfernungen, daß die Wechselwirkungen mit der entsprechenden Ladungspolarisation vernachlässigbar klein sind.

Bei den Spektren der Ionendipole hat man zwischen zwei Fällen zu unterscheiden.

1.) Es werden nur Coulomb'sche Kräfte wirksam. Bei der Polarisation der Ladungen der Partner entstehen nur Wechselwirkungen, die nicht stark ins Gewicht fallen.
2.) Es findet bis zu einem gewissen Grade eine Ladungsüberführung statt. Man beobachtet im Vergleich zu den freien Ionen neue Übergänge, das heißt, zur Assoziation gehören eigene Chargetransfer-Banden.

Im ersten Fall bleibt der allgemeine Habitus der Absorptionsspektren erhalten. Allerdings werden die Ladungen etwas polarisiert und die Energieniveaus verschoben. Die Intensitäten und die Lage der Absorptionsbanden werden damit verändert. Zu dieser Gruppe gehören die von Kortüm und Andrussow (62) in Methanol untersuchten Erdalkalipikrate und die Arylalkaliamide, mit denen Förster und Renner (105) gearbeitet haben.

Im zweiten Fall sollten ganz verschiedene Spektren beobachtet werden. Griffiths und Symons (106) weisen mit der Untersuchung des optischen Verhaltens der Tetraalkylammoniumjodide unter verschiedenen Bedingungen die Existenz der drei unter a, b und c beschriebenen Gebilde nach.

Die Aufgabe dieser Arbeit sollte es sein, an die Messungen von Kortüm und Andrussow (62) anzuknüpfen. Dort war es für die Berechnung der Assoziationsgleichgewichte notwendig, über die Meßwerte des ge-

samten Spektrums zu mitteln. Dieses zeitraubende Verfahren sollte durch die Auswertung der Messungen bei nur einer Frequenz ersetzt werden. Verwendet man hierfür die photometrische Präzisionsmeßmethode, so dürften sich die Konstanten der Assoziationsgleichgewichte mit ähnlich hoher Genauigkeit berechnen lassen.
Da die 1,1-wertigen Elektrolyte theoretisch besser zu behandeln sind, wurde anstelle der Erdalkaliionen $Li^+$ verwendet. Das Anion (Pikration = $Pi^-$) wurde beibehalten. Da die Alkalimetallionen eine geringere Assoziationstendenz zeigen, muß man ein Lösungsmittel niedrigerer Dielektrizitätskonstante wählen, wenn man gut meßbare Effekte erzielen will. Aus diesem Grunde wurde anstelle des Methanols das 2-Propanol (Dielektrizitatskonstante $\varepsilon = 18{,}3$) verwendet.

2.) Chemikalien

a) Herstellung und Reinigung der Substanzen

Lithiumpikrat

Nach dem Vorschlag von Walden und Ulich (107) wird $Li_2CO_3$ (Merck p.a.) mit einem geringen stöchiometrischen Überschuß von Pikrinsäure (Merck p.a.) in Methanol gelöst. Nach Beendigung der Reaktion engt man die Lösung ein und setzt Benzol zu. Bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel soll an dieser Stelle das Lithiumpikrat ausfallen. Durch die Verwendung von Methanol haben sich jedoch die Verhältnisse offenbar grundlegend geändert; denn selbst bei sehr hohen Benzolzugaben fällt das Lithiumpikrat nicht aus. Auch erneutes Einengen, bei dem ein Benzol-Methanol-Gemisch abdestilliert, und weiterer Benzolzusatz führen nicht zur Ziel. Läßt man die Lösung jedoch bei Zimmertemperatur stehen, so werden nach einigen Tagen die ersten feinen Kristalle sichtbar. Der eigentliche Kristallisationsvorgang nimmt dann nochmals mehrere Tage in Anspruch. Die Kristalle werden darauf mit Benzol gewaschen. Jetzt kann man erneut in Methanol lösen und den Kristallisationsvorgang durch Benzolzugabe wiederholen. Die mit Benzol gewaschenen Kristalle werden bei 150° C getrocknet. Schließlich bewahrt man das Lithiumpikrat mehrere Wochen im Exsikkator über Kieselgel auf.
Das so gewonnene Produkt dürfte infolge der langen Kristallisationszeiten einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen. Auch konnte die früher immer wieder beschriebene Beobachtung nicht bestätigt werden, daß Lithiumpikrat stark hygroskopisch sei. Kleine Kriställchen des so gewonnenen Produktes können wochenlang an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß sie zerfließen. Eine geringfügige Verwitterung der Kristalle ist jedoch nicht ganz auszuschließen..

Lithiumperchlorat

Das Lithiumperchlorat wird aus Lithiumkarbonat und Perchlorsäure bereitet (108). Man engt die Lösung vorsichtig im Wasserstrahlpumpenvakuum ein und läßt langsam auskristallisieren. Danach wird 7 bis 8 mal aus Wasser umkristallisiert. Es ist wichtig, daß das Lithiumperchlorat besonders beim letzten Mal langsam auskristallisiert, damit kein Wasser eingeschlossen wird. Das Kristallisat wird auf einer Glasfritte kurz abgesaugt und kurze Zeit auf mäßige Temperatur zwischen 50 und 100° C erhitzt. Anschließend wird es mehrere Wochen im Exsikkator über $CaCl_2$ aufbewahrt.
Wenn man mit genügender Vorsicht arbeitet, fällt das Produkt als

Trihydrat an. Es ist nicht hygroskopisch, wenn keine Perchlorsäure mehr anhaftet. Auf die Entfernung des Kristallwassers wurde verzichtet. Der Grund dafür sind die von Kortüm und Andrussow (62) gemachten Erfahrungen mit Magnesiumperchlorat. Sie setzten bei ihren Messungen das Hexahydrat dieses Salzes ein. Wasserfreies Lithiumperchlorat dürfte nicht viel weniger schwierig zu handhaben sein als das des Magnesiums. Auf die Verwendung eines Hydrates für Messungen an Ionenassoziaten muß später nochmals eingegangen werden.

b) Reinigung des Lösungsmittels

2-Propanol (BASF rein) enthält geringe Mengen organischer Aminbasen. Deswegen wird zunächst nach Säurezusatz destilliert. Schwefelsäure scheint dafür ungeeignet zu sein. Sie bildet ziemlich leicht Ester mit Alkoholen, die bei der Siedetemperatur des 2-Propanols einen relativ hohen Dampfdruck haben dürften. Besser lassen sich Zitronen- bezw. Weinsäure verwenden. Das Destillat wird darauf über eine Füllkörperkolonne (ca. 30 theoretische Böden) fraktioniert. Bei den jetzt folgenden Operationen muß stets berücksichtigt werden, daß das System Wasser-2-Propanol ein Azeotrop hat, und daß das 2-Propanol verhältnismäßig leicht zu explosiven Peroxyden (109 - 111) und zu Azeton oxydiert werden kann. Das Trocknungsverfahren lehnt sich weitgehend an die Arbeiten von Gillespie und Killen Macbeth (112) an.
Das fraktionierte Destillat wird über CaO aufbewahrt. Die für die Messungen erforderlichen Mengen werden für die folgenden Arbeitsgänge dort entnommen und stets nur frisch bereitet zur Herstellung der Lösungen verwendet. Zunächst kocht man 2 Stunden lang an einem mit Trockenrohr versehenen Rückflußkühler über metallischem Kalzium (ca. 3-5g/l). Da das Kalziumhydroxyd ziemlich voluminös ausfällt läßt man den Niederschlag etwas absitzen. Danach dekantiert man der Alkohol ab, gibt etwas Aluminiumisopropylat (Rheinpreußen, rein) hinzu und destilliert im Stickstoffstrom aus einer Umlaufapparatur direkt in die getrockneten mit Stickstoff gefüllten Lösungskolben. Der gereinigte Bombenstickstoff wird wie bei der Methanoltrocknung (Abschnitt B2b, S. 5) zusätzlich durch Ausfrieren gereinigt. Das so erhaltene 2-Propanol hat eine Dichte von $\delta_4^{25} = 0{,}78086$.

c) Herstellung der Lösungen

Hier gilt im wesentlichen das im Abschnitt B 2c (S. 6) Gesagte. Das Lithiumpikrat wird schon vor der letzten Destillation aus der Umlaufapparatur in den als Vorlage dienenden Lösungskolben einge-

wogen. Man stellt eine größere Menge Lithiumpikratlösung her. Teile dieser Lösung werden in vorbereitete, mit Stickstoff gefüllte Kolben gedrückt, in die man vorher unterschiedliche Mengen Lithiumperchlorat einwiegt.
Auch die Lösungsmittelmenge wird gravimetrisch bestimmt und dann mit der Dichte auf das Volumen umgerechnet. Bei den relativ verdünnten Lösungen kann man die Dichte des Lösungsmittels für die Ausrechnung der Konzentrationen benutzen. Bei sämtlichen Wägungen muß der Auftrieb berücksichtigt werden.

3.) Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Absorptionen der einzelnen Lösungen im Vergleich zum reinen Lösungsmittel, aus denen die Assoziationsgleichgewichte berechnet werden sollten, wurden mit der im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten Apparatur gemessen. Es wurde die Quecksilberlinie bei 366 $m\eta$ verwendet. Die Meßtemperatur betrug 25° C. Parallel dazu wurden die Spektren der einzelnen Lösungen mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II aufgenommen. Für die Auswertung der Messungen benötigt man jeweils die Absorption des freien Pikrations als Bezugsgröße. Eine alkalische Lösung konnte dafür nicht verwendet werden, weil sie bereits eine deutliche Assoziation zeigt (Abb. 18). Da kein anderes Alkalisalz zur Verfügung stand, mußte auf die verdünnte Lithiumpikratlösung bezogen werden. Die eingesetzten Konzentrationen betrugen 2,5 bis $2{,}8.10^{-5}$ mol/l. Diese Notlösung scheint insofern gerechtfertigt zu sein, als sich das Spektrum bei einer Erniedrigung der Konzentration um etwa eine halbe Zehnerpotenz innerhalb der Meßgenauigkeit des Zeiss-Spektralphotometers nicht mehr ändert (Abb. 19). Es muß allerdings in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß der Extinktionskoeffizient der verdünnten Lithiumpikratlösungen im Bandenmaximum bei 27 500 $cm^{-1}$ dicht neben der Meßlinie (27 320 $cm^{-1}$) bei Wasserzusatz noch um etwas über 2 % ansteigt (Tabelle 36). Die Frequenz des Bandenmaximums verschiebt sich dabei nicht.

Tabelle 36

| Mol % $H_2O$ | $\varepsilon$ einer verdünnten Li-pikratlösung in 2-Propanol bei $H_2O$-Zusatz im Bandenmaximum bei 27 500 $cm^{-1}$ |
|---|---|
| 0 | 15870 |
| 5,454 | 16080 |
| 11,87 | 16220 |
| 19,15 | 16140 |

Den verdünnten Lithiumpikratlösungen wurden dann steigende Mengen Lithiumionen zugesetzt. Dazu verwendet man am besten Lithiumperchlorat als Salz einer starken, einbasischen Säure, dessen Anion im betreffenden Spektralbereich nicht absorbiert, und das relativ schwer assoziieren dürfte. Die Assoziationseffekte mit dem Pikration können bei einer geeigneten Frequenz gemessen werden.

Die Auswertung der Meßergebnisse lehnt sich eng an das von Kortüm und Andrussow (62) beschriebene Verfahren an. Unter der Annahme, daß auch die $Li^+$ im benutzten Spektralbereich nicht absorbieren, erhält man für die Extinktion einer Lösung der Schichtdicke d

Abb. 18

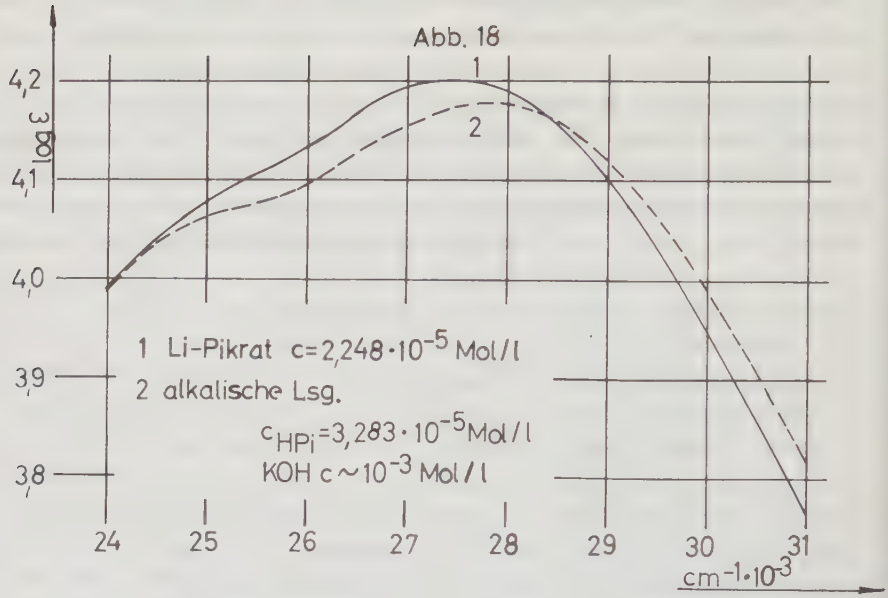
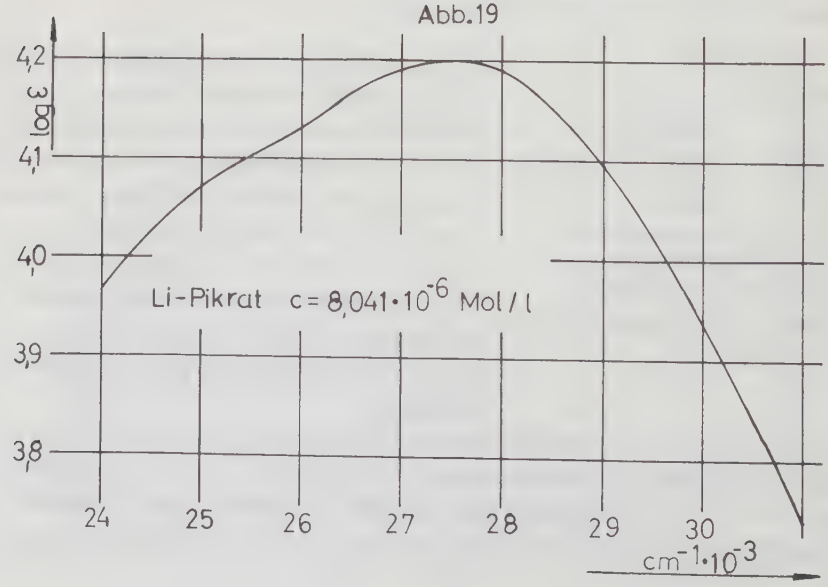

4,2
3 Dol
4,1
4,0
3,9
3,8
1
2
1 Li-Pikrat c=2,248·10⁻⁵ Mol/l
2 alkalische Lsg.
$c_{HPi}$=3,283·10⁻⁵Mol/l
KOH c~10⁻³ Mol/l
24
25
26
27
28
29
30
31
cm⁻¹·10⁻³

Abb. 19


4,2
3 Dol
4,1
4,0
3,9
3,8
Li-Pikrat c=8,041·10⁻⁶ Mol/l
24
25
26
27
28
29
30
cm⁻¹·10⁻³

bei gegebener Wellenzahl $\nu^*$:

$$E = d\cdot[c_{Pi'}\cdot\varepsilon_{Pi'} + c_{(Li^+Pi')}\varepsilon_{Pi'} + c_{(Li^+Pi^-)}\varepsilon_{Dip}] \qquad 41$$

$C_{Pi'}$ =Konzentration der Pikrationen

$_{Pi'}$ =Extinktionskoeffizient der Pikrationen

$C_{(LiPi)}$ =Konzentration der assoziierten Ionenpaare

$C_{(Li^+Pi^-)}$ =Konzentration der Ionendipole

$\varepsilon_{Dip}$ = Extinktionskoeffizient der Ionendipole

Der Extinktionskoeffizient des Gesamtassoziates $\varepsilon_{Ass}$ setzt sich also aus 2 Anteilen zusammen, Dem Extinktionskoeffizienten des freien Pikrations, der gleich dem der assoziierten Ionenpaare Typ b ist, und dem des Ionendipols. Führt man den Gesamtassoziationsgrad

$$\beta = \frac{c_{(Li^+Pi')} + c_{(Li^+Pi^-)}}{c_{oPi'}} \qquad 42$$

ein, so erhält man

$$E = d\,c_{oPi'}[(1-\beta)\cdot\varepsilon_{Pi'} + \beta\cdot\varepsilon_{Ass}] \qquad 43$$

$c_{oPi'}$ = Einwaagekonzentration der Pikrationen

Jetzt bezieht man die Méssungen an einer Lösung i auf diejenige des freien Pikrations bei gleicher Wellenzahl.

$$\varepsilon_{Pi'} - \frac{E_i}{d\cdot c_{oi}} \equiv M_i = \beta_i\cdot(\varepsilon_{Pi'} - \varepsilon_{Ass}) = \beta_i\cdot\Delta\varepsilon \qquad 44$$

Die Differenz der linken Seite, die die Meßgrößen enthält, ist dem Gesamtassoziationsgrad $\beta$ proportional. Der Proportionalitätsfaktor $\Delta\varepsilon$ läßt sich allerdings aus den Messungen nicht direkt bestimmen, da es nicht gelingt, das Assoziationsgleichgewicht beim Zusatz großer $Li^+$-Mengen ohne störende Nebenreaktionen vollkommen auf die Seite des Assoziates zu verschieben. Man muß deswegen $\Delta\varepsilon$ und die Dissoziationskonstante $K_{a_{Ass}}$ mit Hilfe bekannter graphischer Verfahren gemeinsam ermitteln.

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Gesamtassoziates ist

$$K_{a_{Ass}} = \frac{c_{Li^+}\cdot c_{Pi'}}{c_{Ass}}\cdot\frac{f_{Li^+}\cdot f_{Pi'}}{f_{Ass}} \qquad 45$$

$$= \frac{c_{Li^+}\cdot c_{Pi'}}{c_{Ass}}\,F$$

Mit den Konzentrationen

$$c_{Li'} = b_o - \beta \cdot c_o$$
$$c_{Pi'} = (1-\beta) \cdot c_o \qquad 46$$
$$c_{Ass} = \beta \cdot c_o$$

$b_o$ = Einwaagekonzentration der Li$^+$

erhält man

$$K_{a_{Ass}} = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot (b_o - \beta \cdot c_o) \cdot F \,, \qquad 47$$

und mit

$$\beta = \frac{M_i}{\Delta\varepsilon} \qquad 48$$

sowie $b_o \gg c_o \,, \quad b_o \gg c_o \cdot \beta \qquad 49$

$$K_{a_{Ass}} = \left(\frac{\Delta\varepsilon}{M_i} - 1\right) \cdot b_{oi} \cdot F_i \,. \qquad 50$$

Für die graphische Ermittlung von $\Delta\varepsilon$ und $K_{a_{Ass}}$ muß man Gleichung 50 in eine lineare Gleichung des Typs y = ax + b umformen. Das ist auf verschiedene Weise möglich.

$$\frac{1}{M_i} = \frac{K_a}{\Delta\varepsilon} \cdot \frac{1}{b_{oi} \cdot F_i} + \frac{1}{\Delta\varepsilon} \qquad 51a$$

$$M_i = \frac{1}{4} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \ln b_{oi} \cdot F + \Delta\varepsilon \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \cdot \ln K_a\right) \qquad 51b$$

$$\frac{b_{oi} \cdot F_i}{M_i} = \frac{1}{\Delta\varepsilon} b_{oi} F_i - \frac{K_a}{\Delta\varepsilon} \qquad 51c$$

$$\frac{M_i}{b_{oi} \cdot F_i} = -\frac{1}{K_a} \cdot M_i - \frac{\Delta\varepsilon}{K_a} \qquad 51d$$

In der Form 51a wurde sie von Benesi und Hildebrand (113) verwendet. 51b erhält man, wenn man Gleichung 47 logarithmiert und die Reihenentwicklung

$$\ln\left(\frac{1}{\beta} - 1\right) = 2\left[(1-2\beta) + \frac{1}{3}(1-2\beta)^3 + \frac{1}{5}(1-2\beta)^5 + \ldots\right]$$

nach dem ersten Glied abbricht. Mit dieser Form kann man relativ große Konzentrationsbereiche auch graphisch bequem erfassen. Sie wurde von Perkampus und Rössel (114) sowie von Kortüm und Andrussow (62) zur Auswertung ihrer Messungen benutzt.

In beiden Fällen muß jedoch zur Festlegung des Ordinatenabschnitts nach hohen Konzentrationen hin extrapoliert werden. Wie später noch gezeigt werden soll, sind aber schon Messungen bei Lithiumkonzentra-

tionen oberhalb $10^{-3}$ Mol/l für die Auswertung mit Sicherheit nicht mehr zu gebrauchen. Aus diesem Grunde schien es ratsam, beispielsweise die auch von Bale, Davies und Monk (115) verwendete Form 51c zu benutzen, Hierbei wird auf die Konzentration $b_o = 0$ extrapoliert. F wurde theoretisch berechnet. Mit der Bedingung 49 vereinfacht sich die Berechnung von F. Die Aktivitätskoeffizienten werden praktisch allein durch die jeweilige Lithiumperchloratmenge bestimmt. Man hat dafür zwei theoretische Ansätze zur Verfügung.

1.) Die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung

$$\log f_{DH_i} = - \frac{2A\sqrt{b_{o_i}}}{1+Ba\sqrt{b_{o_i}}} \qquad 52$$

2.) Die von Kortüm und Andrussow (62) diskutierte Bjerrum'sche Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie. Mit Hilfe der Bjerrum'schen Theorie kann gezeigt werden, daß die in Lösungsmitteln mittlerer Dielektrizitätskonstante experimentell feststellbaren Abweichungen vom Grenzgesetz nicht durch einen Abstoßungsterm erklärt werden können, der durch den mittleren Ionendurchmesser a bedingt ist. Es müssen die starken Coulomb'schen Anziehungskräfte berücksichtigt werden, wenn die Ionen entgegengesetzter Ladung einen bestimmten Minimalabstand unterschreiten. Als zusätzliche Bestimmungsgröße muß hierfür die Dissoziationskonstante des die Ionenstärke bestimmenden Elektrolyten $K_{a(LiClO_4)}$ abgeschätzt werden. Für die theoretischen Betrachtungen in diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von Kortüm und Andrussow (62) verwiesen.

Bezeichnet man den Assoziationsgrad der Perchlorationen mit $\delta$, dann ist die Konzentration der freien Ionen

$$c_{ClO_4^-} = b_o\,(1-\delta)$$
$$c_{Li^+} = b_o\,(1-\delta)$$

und die Ionenstärke

$$I = b_o\,(1-\delta)\,. \qquad 53$$

Damit erhält man für den Aktivitätskoeffizientenfaktor

$$\log f_{\delta i} = \log(1-\delta_i) - \frac{2A\sqrt{b_{o_i}(1-\delta_i)}}{1+Ba\sqrt{b_{o_i}(1-\delta_i)}}\,. \qquad 54$$

Der erste Term korrigiert die Einwaagekonzentration $b_o$ auf die tatsächlich vorhandene Lithiumionenkonzentration. Der zweite Term entspricht dem Ergebnis der erweiterten Form der Deye-Hückel-Theorie, wenn man a durch q ersetzt. Der Abstand q läßt sich mit der Bjerrum'-

schen Assoziationstheorie berechnen.

$$q = \frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot e_o^2}{2\varepsilon \cdot k \cdot T} \qquad 55$$

$z_{+-}$ = Ladung der Ionen
$e_o$ = Elementarladung
$k$ = Boltzmannkonstante
$T$ = absolute Temperatur
$\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Er beträgt für den betrachteten 1,1-wertigen Elektrolyten in 2-Propanol ($\varepsilon$ =18,3) 15,32 Å. Beide Ansätze wurden für die Auswertung benutzt.

4.) Meßergebnisse

Nach den oben abgeleiteten Zusammenhängen müßte es für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Ionenassoziation ausreichen, wenn man neben der verdünnten Lithiumpikratlösung als Bezugsgröße noch die Absorptionen zweier Lösungen mit verschiedener Lithiumkonzentration mißt. Als Beispiel hierfür seien in Abb. 20 und 21 die Spektren zweier Meßreihen wiedergegeben. Obwohl deutliche Assoziationseffekte vorliegen, ist die Auswertung dieser Messungen nicht möglich. Aus jeder dieser oder ähnlicher Meßreihen wurde eine andere Gleichgewichtskonstante berechnet. Diese Tatsache läßt vermuten, daß bei der Ableitung des Auswertungsverfahrens die Gleichgewichtsverhältnisse nicht vollkommen erfaßt wurden. Diese Vermutung könnte mit einer genaueren Betrachtung des isosbestischen Punktes gestützt werden; denn nur bei scharfen isosbestischen Punkten ist man sicher, daß eine einzige stöchiometrische Reaktion abläuft. In Abb. 22 sind die Spektren der vier Lösungen mit Ionenassoziaten und das der Bezugslösung in der Gegend des isosbestischen Punktes vergrößert dargestellt. Tatsächlich ist der isosbestische Punkt nicht ganz scharf. Man könnte aus den Abweichungen sogar eine Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration ablesen. Es ist jedoch fraglich, ob diesen Beobachtungen Beweiskraft zukommt; denn die Differenzen im isosbestischen Punkt dürften in der Meßfehlergrenze des Zeiss-Spektralphotometers liegen. Es muß also auf anderem Wege sichergestellt werden, daß die linearen Beziehungen 51a bis 51d im vorliegenden Fall erfüllt werden.
Eine Konzentrationsreihe, bei der einer bestimmten, verdünnten Lithium-pikratlösung vier mal steigende Mengen Lithiumperchlorat zugesetzt wurden, sollte die Verhältnisse klären. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 23 dargestellt. Der isosbestische Punkt ist hier schärfer als der in Abb. 22. In Tabelle 37 sind die Konzentrationen und die Meßwerte der einzelnen Lösungen zusammengestellt. Die Messungen wurden mit der für Präzisionsmessungen entwickelten Apparatur mit der Hg-Linie 366 $m\mu$ durchgeführt.
Tatsächlich werden die linearen Gleichungen 51a bis 51d von den Meßwerten der Konzentrationsreihe nicht erfüllt. Am deutlichsten springen die Abweichungen bei der logarithmischen Darstellung ins Auge (Abb. 24). Doch auch bei der Darstellung nach 51c sind die Abweichungen von der Geraden gut sichtbar (Abb. 25). Aus den beiden Abbildungen kann man ablesen, daß zumindest die Meßwerte der

Abb. 20

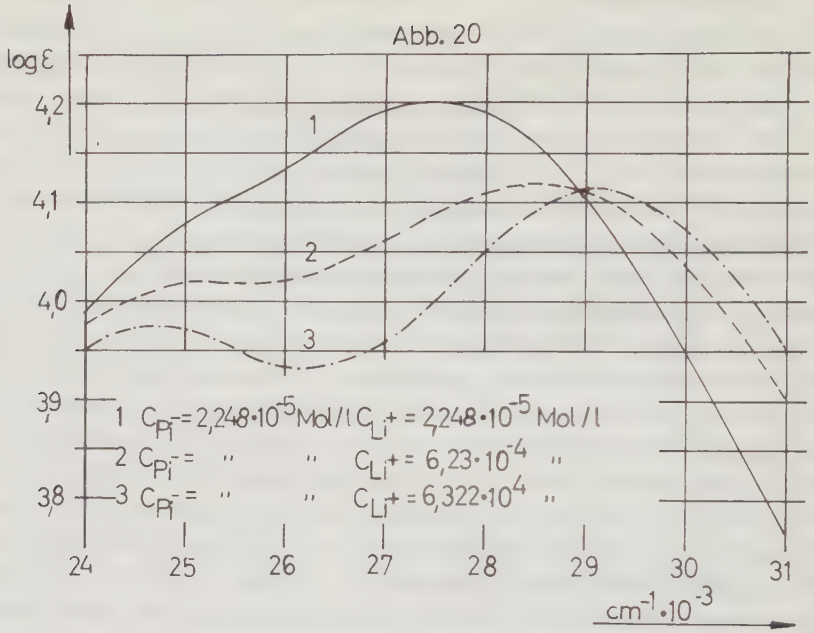

log ε
4,2
4,1
4,0
3,9
3,8
1
2
3
1 $C_{Pi^-}$ = 2,248·10$^{-5}$ Mol/l $C_{Li^+}$ = 2,248·10$^{-5}$ Mol/l
2 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 6,23·10$^{-4}$ "
3 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 6,322·10$^{-4}$ "
24
25
26
27
28
29
30
31
cm$^{-1}$·10$^{-3}$

Abb. 21

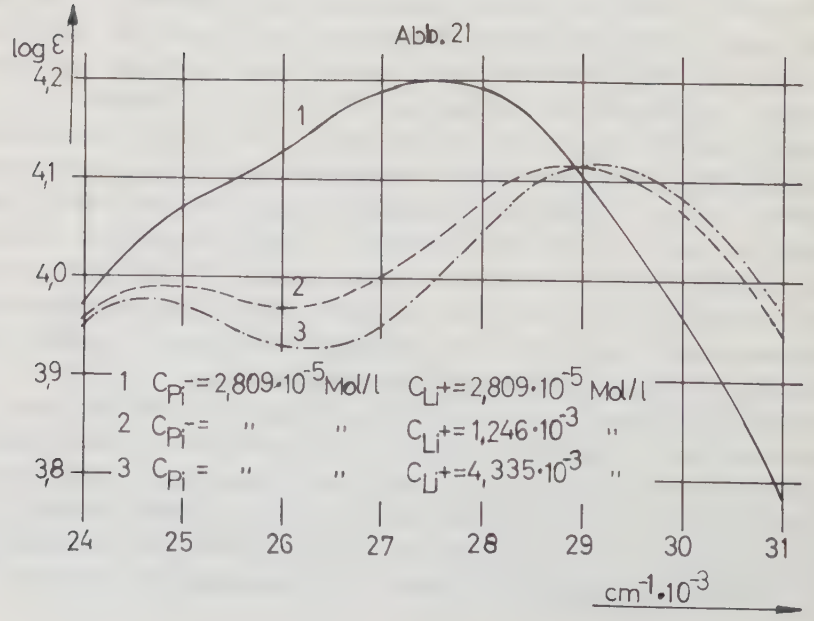

log ε
4,2
4,1
4,0
3,9
3,8
1
2
3
1 $C_{Pi^-}$ = 2,809·10$^{-5}$ Mol/l $C_{Li^+}$ = 2,809·10$^{-5}$ Mol/l
2 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 1,246·10$^{-3}$ "
3 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 4,335·10$^{-3}$ "
24
25
26
27
28
29
30
31
cm$^{-1}$·10$^{-3}$

Abb. 22

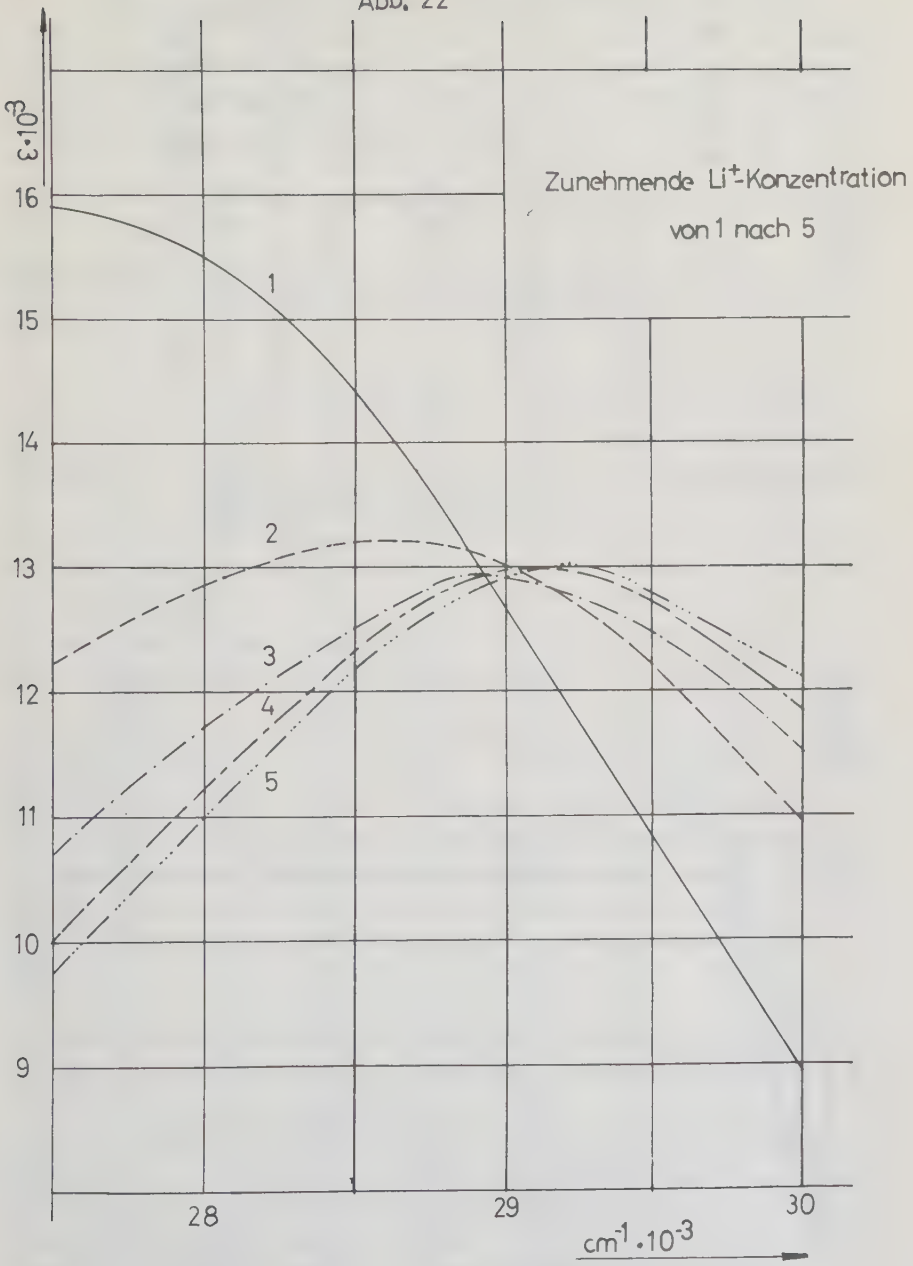

ε·10⁻³
16
15
14
13
12
11
10
9
28
29
30
cm⁻¹·10⁻³
Zunehmende Li⁺-Konzentration
von 1 nach 5
1
2
3
4
5

Abb. 23

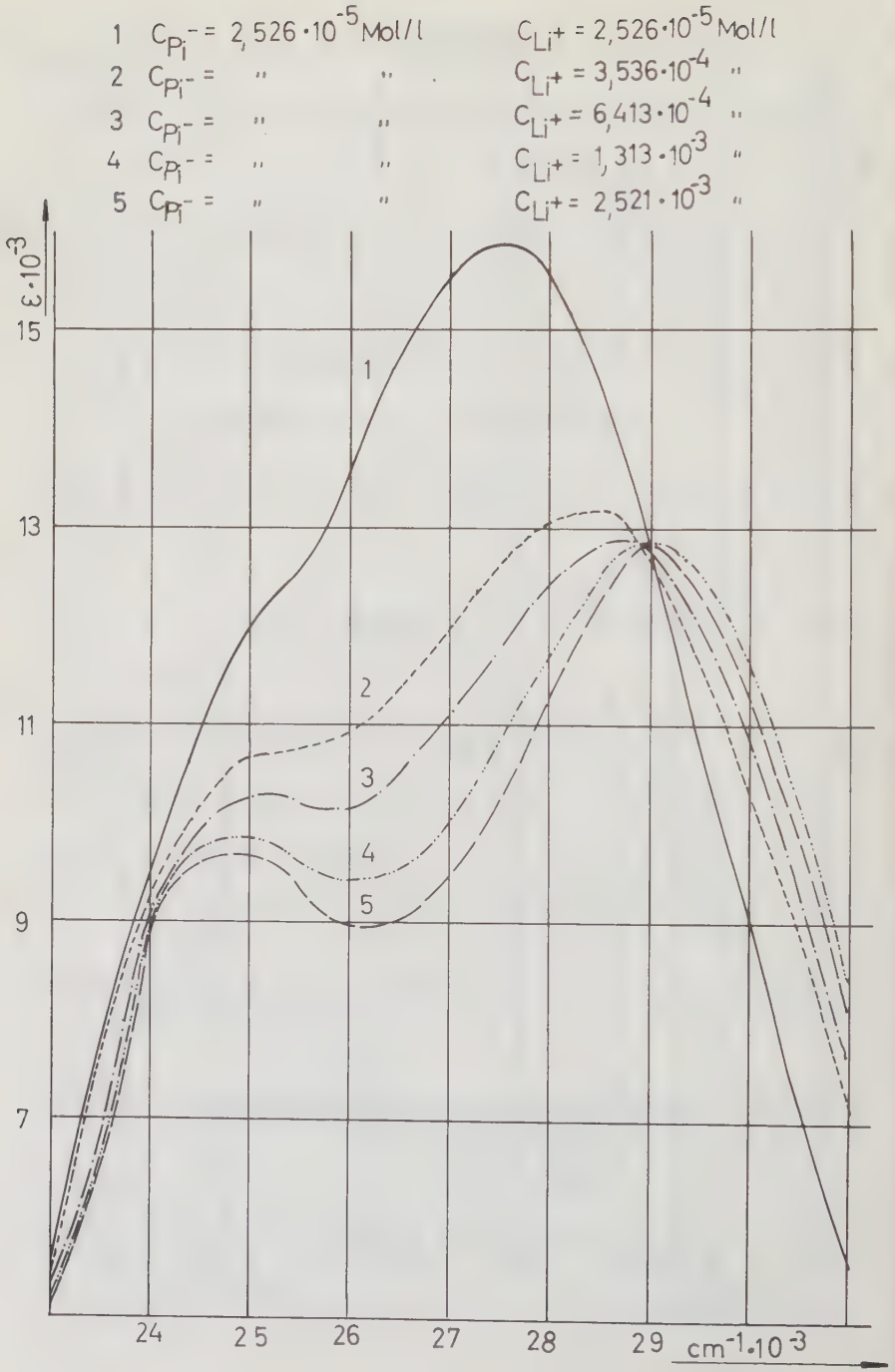

1 $C_{Pi^-}$ = 2,526·10$^{-5}$ Mol/l $C_{Li^+}$ = 2,526·10$^{-5}$ Mol/l
2 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 3,536·10$^{-4}$ "
3 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 6,413·10$^{-4}$ "
4 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 1,313·10$^{-3}$ "
5 $C_{Pi^-}$ = " " $C_{Li^+}$ = 2,521·10$^{-3}$ "
ε·10$^{-3}$
15
13
11
9
7
1
2
3
4
5
24
25
26
27
28
29
cm$^{-1}$·10$^{-3}$

Abb. 24 $M = f(\log b_{oi} \cdot F_i)$

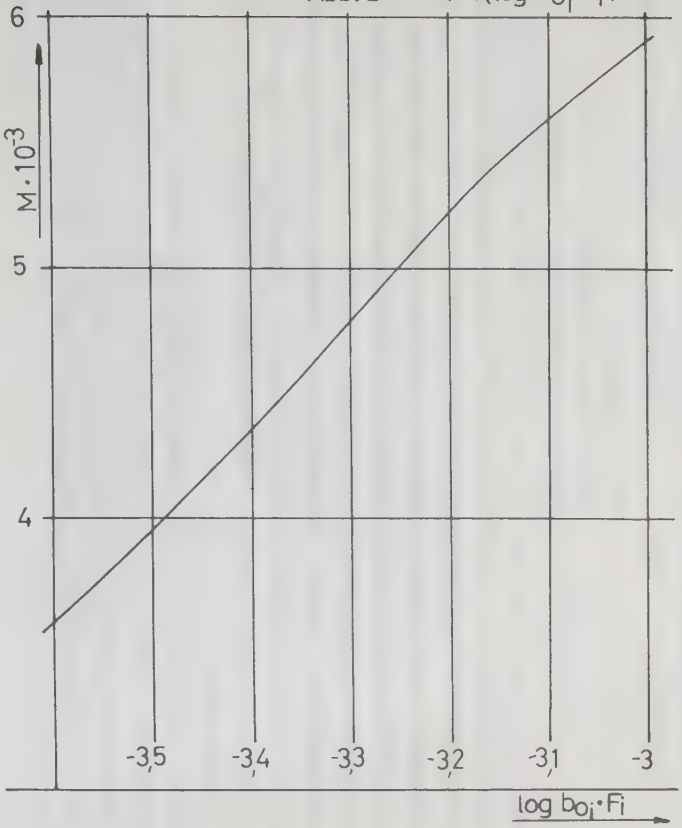



Abb. 25 $b_{oi} \cdot F_i / M = f(b_{oi} \cdot F_i)$

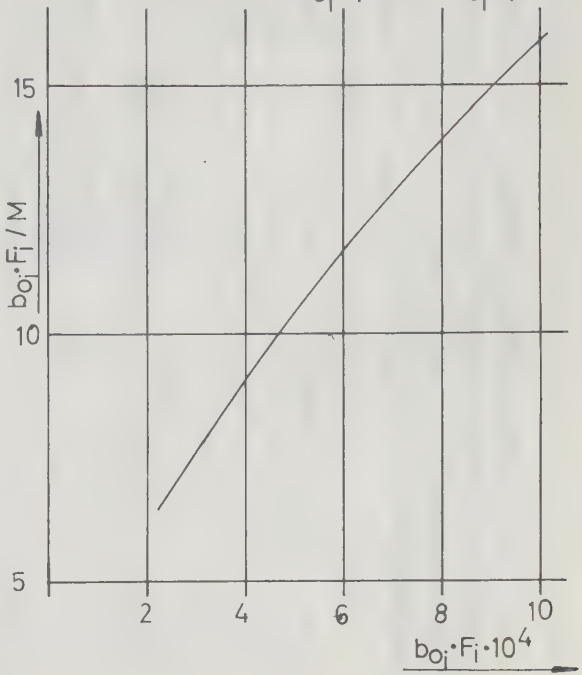


Tabelle 37

Konzentrationen und Meßwerte einer Konzentrationsreihe

| | Bezugslösung | Lösung I | Lösung II | Lösung III | Lösung IV |
|---|---|---|---|---|---|
| Einwaagekonz. des Pikrates $c_o$ (mol/l) | $2{,}5266 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5265 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5265 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5263 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5260 \cdot 10^{-5}$ |
| Einwaagekonz. dér $Li^+$ $b_o$ (mol/l) | $2{,}5266 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}5358 \cdot 10^{-4}$ | $6{,}4126 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3132 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5207 \cdot 10^{-3}$ |
| $\varepsilon_{P_i}$, bzw. $\frac{E_i}{c_o \cdot d}$ | 15812 | 12270 | 11479 | 10509 | 9896,9 |
| $M_i$ | 0 | 3542 | 4333 | 5303 | 5915 |
| $F_{DH}$ | 0,9018 | 0,6888 | 0,6104 | 0,5029 | 0,3983 |

beiden Lösungen mit den höchsten $Li^+$-Konzentrationen für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nicht zu gebrauchen sind. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Messungen an den beiden Lösungen mit den niedrigen $Li^+$-Konzentrationen auszuwerten. Das setzt die Annahme voraus, daß die Lösungen in einem Gebiet liegen, in dem tatsächlich lineare Zusammenhänge bestehen. Allerdings dürfte dann in diesem Konzentrationsbereich die Bedingung $b_o \gg c_o$ nicht mehr gelten. Bei der Auswertung wurde deswegen folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurde mit 51c $\Delta\varepsilon$ ausgerechnet. $\Delta\varepsilon$ beträgt für die Meßlinie 366 $m\eta$ 6853,3. Mit diesem Proportionalitätsfaktor wurden die einzelnen Assoziationsgrade $\beta_i$ ausgerechnet. Sie sind in Tabelle 38 zusammengestellt, der Vollständigkeit halber auch die der konzentrierten Lösungen.

$$\beta_i = \frac{M_i}{\Delta\varepsilon} \qquad 56$$

Tabelle 38

Assoziationsgrade $\beta_i$ in den Lösungen der Konzentrationsreihe

| Lösung | $\beta_i$ |
|---|---|
| I | 0,5168 |
| II | 0,6323 |
| III | 0,7738 |
| IV | 0,8631 |

Mit diesen Assoziationsgraden wurden die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung und 51c korrigiert.

$$\log f_{DH_i} = -\frac{2A\sqrt{b_{oi}-\beta_i c_{oi}}}{1+Ba\sqrt{b_{oi}-\beta_i c_{oi}}} \qquad 57$$

$$\frac{(b_{oi}-\beta_i c_{oi}) f_{DH_i}}{M_i} = \frac{1}{\Delta\varepsilon}\cdot(b_{oi}-\beta_i c_{oi}) f_{DH_i} + \frac{K_{a\,Ass}}{\Delta\varepsilon} \qquad 58$$

Damit wurden ein neues $\Delta\varepsilon$ und neue Assoziationsgrade ausgerechnet. Dieses Verfahren wurde sooft wiederholt, bis sich die Gleichgewichtskonstante innerhalb von 1 % nicht mehr änderte. Die so berechnete Dissoziationskonstante des Ionenassoziates beträgt:

$$K_{a\ Ass.} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

Sie liegt um etwa 7 % unter der ohne diese Korrekturen berechneten. Die Abweichungen von der Geraden Abb. 25 werden durch die Iteration jedoch nicht geringer.

Für die Auswertung mit Hilfe der Bjerrum'schen Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie mußte zunächst die der Messung nicht zugängliche Gleichgewichtskonstante der Lithiumperchloratassoziation berechnet werden. Den theoretischen Ansatz dafür liefert die Bjerrum'sche Assoziationstheorie.

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi N_A}{1000}\left(\frac{|z_i\cdot z_j|\cdot e_o^2}{\varepsilon\cdot k\cdot T}\right)\cdot Q(b) \qquad 59$$

$$b = \frac{|z_i\cdot z_j|\cdot e_o^2}{\varepsilon\cdot k\cdot T\cdot a} \qquad 60$$

Q(b) wurde für die kleinen b-Werte von Bjerrum (104) und für die höheren b-Werte von Fuoss und Kraus (116) tabelliert. Für 25° C und mit $\varepsilon$ = 18,3 und einem angenommenen Minimalabstand a = 4 Å erhält man

$$K_{(LiClO_4)} = 2{,}62 \cdot 10^{-3}.$$

Damit wurden die Assoziationsgrade $\delta_i$ des Lithiumperchlorats in den einzelnen Lösungen berechnet.

$$K_{(LiClO_4)} = \frac{(1-\delta_i)^2 b_{oi}}{\delta_i} \qquad 61$$

$$\delta_i = \frac{K_{(LiClO_4)}}{2 \cdot b_{oi}} + 1 \pm \sqrt{\left(\frac{K_{(LiClO_4)}}{2 \cdot b_{oi}} + 1\right)^2 - 1} \qquad 62$$

Die Aktivitätskoeffizienten konnten dabei nicht berücksichtigt werden. Die einzelnen Assoziationsgrade sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Tabelle 39

Assoziationsgrade des Lithiumperchlorats in den Lösungen der Konzentrationsreihe

| Lösung | |
|---|---|
| I | 0,1075 |
| II | 0,169 |
| III | 0,2683 |
| IV | 0,3754 |

51c erhält hier für die Auswertung die Form:

$$\frac{b_{oi}(1-\delta_i)F_{Bji}}{M_i} = \frac{1}{\Delta\varepsilon} \cdot b_{oi}(1-\delta_i) F_{Bji} + \frac{K_{aAss}}{\Delta\varepsilon} \qquad 63$$

Mit dem hiermit berechneten $\Delta\varepsilon$ wurden nach 56 die Assoziationsgrade $\beta_i$ des Lithiumpikrates in den einzelnen Lösungen bestimmt. Auch in diesem Falle mußte damit die Lithiumionenkonzentration korrigiert werden.

$$\log F_{Bji} = - \frac{2A\sqrt{b_{oi}(1-\delta_i) - \beta_i \cdot c_{oi}}}{1 + Bq\sqrt{b_{oi}(1-\delta_i) - \beta_i \cdot c_{oi}}} \qquad 64$$

$$\frac{[b_{oi}(1-\delta_i) - \beta_i c_{oi}] F_{Bji}}{M_i} = \frac{1}{\Delta\varepsilon} [b_{oi}(1-\delta_i) - \beta_i c_{oi}] F_{Bji} + \frac{K_{aAss}}{\Delta\varepsilon} \qquad 65$$

q wurde mit 55 ausgerechnet. Im übrigen wurde wie beim vorhergehenden Auswertungsverfahren vorgegangen. Die durch die Iteration ermittelte Gleichgewichtskonstante der Lithiumpikratassoziation liegt um etwa 12 % unter derjenigen, die ohne die Konzentrationskorrekturen berechnet wurde. Sie beträgt

$$\underline{Ka_{Ass} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}}$$

Die ohne die Bjerrum'sche Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie bestimmte Konstante liegt um etwa 4,5 % niedriger (siehe oben).
Auch mit dem zweiten theoretischen Ansatz für die Lösung des Problems ließen sich die Kurven in Abb. 25 und 26 nicht linearisieren.
Bei der Auswertung nach 51d kommt man zu den gleichen Ergebnissen.

5.) Betrachtung der Meßergebnisse

Wenn man die Ergebnisse miteinander vergleicht, so ist man überrascht, daß die mit den beiden von unterschiedlichen, theoretischen Voraussetzungen ausgehenden Ansätzen erzielten Konstanten relativ dicht beieinander liegen. Dasselbe kann man aus den Messungen von Kortüm und Andrussow (62) ablesen. Die experimentelle Entscheidung darüber, welcher dieser beiden Ansätze die Verhältnisse am besten erfaßt, kann tatsächlich nur mit sehr genauen Messungen getroffen werden. Beim vorliegenden Beispiel ist das jedoch nicht möglich, weil nicht sichergestellt ist, ob die für die Auswertung benutzten Lösungen mit den niedrigen Lithiumkonzentrationen die linearen Beziehungen 51a bis 51d erfüllen. Auch durch die Anwendung der Bjerrum'schen Assoziationstheorie konnten die in Abb. 24 und 25 dargestellten Kurven nicht linearisiert werden. Die Änderung des für die Berechnung von b nach 60 notwendigen Minimalanstandes a brachte nur Parallelverschiebungen, bei denen sich die Kurven nur unwesentlich streckten. Die Abweichungen dürften also einen anderen Grund haben.

In diesem Zusammenhang muß zuerst darauf hingewiesen werden, daß das Lithiumperchlorat als Trihydrat eingesetzt wurde. Aus diesem Grunde mußte der Einfluß des Wassers auf die Assoziation untersucht werden. Dazu wurden den einzelnen Lösungen steigende Wassermengen zugesetzt. Bei der graphischen Extrapolation auf die Wasserkonzentration 0 ließ sich ablesen, daß sich der Extinktionskoeffizient der Meßlinie bei den konzentrierten Lösungen nur um etwa 1 % erniedrigt. Bei den verdünnten Lösungen fällt die Abweichung noch weniger ins Gewicht. Auch mit den relativ geringen DK-Änderungen, die den jeweiligen Wassergehalten entsprechen würden, dürften die Abweichungen nicht zusammenhängen. Die Erklärung muß also an anderer Stelle gesucht werden.

Wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Assoziationsgrad ~~daß der Assoziationsgrad~~ des Lithiumpikrats bereits bei Lithiumkonzentrationen von $3{,}5.10^{-4}$ mol/l in der Gegend von 0,5 liegt, so kann man sich gut vorstellen, daß es in Lösungsmitteln derartig niedriger Dielektrizitätskonstante bei höheren Lithiumkonzentrationen schon zur Bildung von Tripelionenassoziaten kommt. Auch Förster und Renner (105) beobachteten in einem Fall Tripelionenassoziation. Allerdings verläuft die Reaktion dort in zwei deutlich voneinander getrennten Stufen, während sich im vorliegenden Beispiel die Gleich-

gewichte offenbar überschneiden. Theoretisch läßt sich diese Species mit den von Fuoss und Kraus (117) angestellten Überlegungen erfassen. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich berechnen.

$$\frac{1}{K_{a_{Ass_3}}} = \frac{2\pi \cdot N_L \cdot a^3}{1000} \cdot \int_1^X x^2 e^{b/x(x+1)} \cdot I(b,x)\, dx \qquad 66$$

$$\frac{1}{K_{a_{Ass_3}}} = \frac{2\pi \cdot N_L \cdot a^3}{1000} \cdot I(b) \qquad 67$$

a = Ionenabstand im Ionenpaar

$x = \frac{r}{a}$

r = Ionenabstand im Dreierassoziat

$X = \frac{R}{a}$

Die Potentialkurve $r^2 \cdot e^{-E_{pot}/kT}$ hat ein Minimum für r = R.
Die Gleichung läßt sich nach der Integration der Funktion J(b,x) lösen:

$$I(b,x) = \int_{-1}^{+1} \exp\left[\frac{b}{x+1}\left(1 - \frac{x+1}{\sqrt{x^2+1+2xz}}\right)\right] dz \qquad 68$$

z = cos Θ

Θ = Winkel des Dreierassoziates

$b = \frac{2 \cdot q}{a}$

$q = \frac{e^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T}$

Hiermit liegt eine der Bjerrum'schen Assoziationstheorie ähnliche Beziehung vor. Ihre Anwendung auf das vorliegende Beispiel bereitet jedoch Schwierigkeiten. In der Meßgröße würde außer den Extinktionskoeffizienten des freien Pikrations und des Zweierassoziates auch noch der des Dreierassoziates stecken. Deshalb ist die theoretische Klärung des Problems auf Grund der optischen Messungen praktisch unmöglich. Es wurde auf einen Ansatz dafür verzichtet. Zusätzliche Leitfähigkeitsmessungen könnten hingegen die Behandlung erleichtern.

## D. Zusammenfassung

Mit Hilfe von photometrischen Präzisionsmessungen wurden elektrochemische Gleichgewichte untersucht. Es sollten zwei Probleme gelöst werden:

1.) Das Dissoziationsverhalten des 2,6-Dinitrophenols im System Wasser-Methanol

2.) Die Ionenassoziation des Lithiumpikrats in 2-Propanol

Der Verlauf der Dissoziationskonstanten des 2,6-Dinitrophenols in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung, der den theoretischen Vorstellungen nicht entspricht, konnte gedeutet werden. Außerdem wurde versucht, die Differenzen zu erklären, die in bestimmten Bereichen des Molenbruchs im Vergleich zu den konduktometrischen Messungen auftreten.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Ionenassoziation des Lithiumpikrats konnte die Genauigkeit der Meßmethode nicht voll ausgenutzt werden. Im 2-Propanol läuft offenbar keine einheitliche stöchiometrische Reaktion mehr ab. Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden theoretischen Ansätze für die Auswertung die Verhältnisse am besten wiedergibt, ist nicht möglich. Auch über die Genauigkeit der ausgerechneten Konstanten können keine Angaben gemacht werden.

## Literaturverzeichnis


1.) G.Kortüm u.K.W.Koch, Spectrochim.Acta 19,225 (1963)
2.) H.v.Halban u. K.Siedentopf,Z.physik.Chem. 100,208 (1922)
3.) G.Kortüm u. H.v.Halban,Z.physik.Chem. A 170,212 (1934)
ibid. A 170,351 (1934)
4.) H.v.Halban,G.Kortüm u. M.Seiler,Z.physik.Chem. A173,449 (1935)
5.) G.Kortüm u. H.Maier,Z.f.Naturf. 8A,235 (1953)
6.) K.Andrussow, Dipl.-Arbeit Tübingen 1955
7.) E.Preuss,Coll.spectroscop.internat. VI(Spectrochim.Acta)S.457
8.) K.Hammer, Optik 3, 495 (1948)
9.) P.Debye u.E.Hückel,Physik.Z. 24,185 (1923)
10.) L.Onsager, Physik. Z. 28,277 (1927)
11.) G.Kortüm u.H.Wilski,Z.physik.Chem. NF2,256 (1954)
12.) G.Kortüm u.M.Buck,Z.f.Elektrochem.
Ber.Bunsenges,Phys.Chem. 62,1083 (1958)
13.) M.A.F.Hollemann u.M.G.Wilhelmy,Rec.Trav.Chim. 21,433 (1902)
14.) M.Pestemer,Angew.Chem. 63,121 (1951)
15.) G.Kortüm u. H.Wilski,Z.physik.Chem. 202,35 (1953)
16.) R.L.Schupp u.R.Mecke,Z.Elektrochem. 52,54 (1948)
17.) P.Walden,H.Ulich u. F.Laun,Z.physik.Chem. 114,282 (1925)
18.) W.Ostwald u. R.Luther,Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochem.Messungen,Leipzig 1925
19.) F.Kohlrausch,Praktische Physik,Teubner Verlagsges. Stuttgart 1955 Bd.1,S.79
20.) H.v.Halban u. E.Zimpelmann,Z.physik.Chem. 117,461 (1925)
21.) Vgl. G.Kortüm,Kolorimetrie,Photometrie,Spektrometrie 4.Aufl. Springer Verlag 1962, S.88
22.) P.S.Albright u. L.J.Gosting,J.Am.Chem.Soc. 68,1061 (1946)
23.) T.T.Jones u. R.M.Davies,Phil.Mag. 28,307 (1939)
24.) G.Akerlöff,J.Am.chem.Soc. 54,4133 (1932)
25.) R.M.Fuoss u. C.A.Kraus,J.Am.chem.Soc. 55,476 u. 2390 (1933)
R.M.Fuoss, " " " " 57,488 (1935)
26.) N.G.Foster u.E.S.Amis,Z .physik.Chem. NF3, 365 (1955)
27.) H.Hartley u. M.Frazer,Proc.Roy.Soc.(London) Ser.A109,S.351 (1925)
28.) M.B orn,Z .Physik 1,45 (1920)
29.) R.W.Gurney,J.chem.Phys. 6, 499 (1938)
30.) E.C.Baughan,J.chem.Phys. 7,951 (1939)
31.) K.Stockar,Helv.chim. Acta 33,1409 (1950)
32.) J.G.Kirkwood u. F.H.Westheimer,J.chem.Phys. 6,506 (1938)
33.) F.H .Westheimer u.J.G.Kirkwood,J.chem.Phys. 6,513 (1938)
34.) J.N.Sarmousakis,J.chem.Phys. 12,277 (1944)

35.) G.Kortüm,Z.physik.Chem. (B) 30,317 (1935)
36.) " " " " " (B) 31,137 (1935)
37.) " " " " " (B) 33,1 (1936)
38.) " " " " " (B) 33,243 (1936)
39.) " " " " " (B) 38, 1 (1937)
40.) H.v.Halban u.M.Seiler,Helv.chim.Acta 21,385 (1938)
41.) R.Mecke,Disc.Far.Soc. 9, 161 (1950)
42.) F.H.Müller u. C.Schmelzer,Ergeb.exakt.Naturwiss.(1951),S.428
43.) G.Kortüm u.A.Weller,Z.Naturf. 5a, 451 (1950)
44.) H.Schneider u. H.Strehlow,Z.Elektrochem. 66, 309 (1962)
45.) H.Strehlow u.H.M.Koepp,Z.Elektrochem. 62, 373 (1958)
46.) G.Kortüm u.H.Wilski,Z.physik.Chem. NF2, 256 (1954)
47.) J.Clay u.F.van der Maesen,Arch.néerland.Scien.exact.nat. 4A Physica 16, 781 (1950)
48.) H.Wilski u. G.Kortüm,Z.physik.Chem. NF5, 333 (1955)
49.) H.Goldschmitt,Z.physik.Chem. 91, 46 (1916)
50.) P.Gross,A.Janöök u. F.Patat,Monatsh. Chem. 63, 117 (1933)
51.) J.J.Bezmann u. F.H.Verhock,J.Am.chem.Soc. 67, 1330 (1945)
52.) E.A.Braude u. E.S.Stern,J.chem.Soc.(London) 1948,S. 1976
53.) H.Strehlow,Z.physik.Chem. NF24, 240 (1960)
54.) T.Shedlowsky u. R.L.Kay,J.Phys.Chem. 60, 152 (1956)
55.) L.P.Hammett u. A.J.Deyrup,J.Am.chem.Soc. 54, 2721 (1932)
56.) L.P.Hammett u. M.A.Paul, J.Am.chem.Soc. 56, 827 (1934)
57.) H.Sadek u. R.M.Fuoss,J.Am.chem.Soc. 72,301 u. 5803 (1950)
58.) R.C.Miller u. R.M.Fuoss,J.Am.chem.Soc. 75, 3076 (1953)
59.) F.M.Sacks u. R.M.Fuoss,J.Am.chem.Soc. 75, 5172 (1953)
60.) E.A.Richardson u. K.H.Stern,J.Am.chem.Soc. 82, 1296 (1960)
61.) G.Kortüm,S.D.Gokhale u. H.Wilski,Z.physik.Chem. NF4,286 (1955)
62.) G.Kortüm u. K.Andrussow,Z.physik.Chem. NF25, 321 (1960)
63.) H.v.Halban u. M.Litmanowitsch,Helv.chim.Acta 26,771 (1943)
64.) L.Ebert u. C.Tubandt,Handbuch der Experimentalphys. 12,1, 61 (1932)
65.) M.D.Danford u. H.A.Levy,J.Am.chem.Soc. 84, 3965 (1962)
66.) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond,Cornell University Press,Ithaca, New Jork 1960 3rd.ed. S. 472
67.) A.Eucken,Z.f.Elektrochem. 51, 255 (1948)
68.) G.Roth,Z.Naturf. 18a, 520 (1963)
69.) H.Daneel,Z.Elektrochem. 11, 249 (1905)
70.) A.Hantzsch u. K.S.Caldwell,Z.physik.Chem. 58, 575 (1907)
71.) L.Lorenz,Z.physik.Chem. 63, 252 (1910)
72.) E.Hückel,Z.f.Elektrochem. 34, 546 (1928)
73.) B.E.Conway,J.O'M.Bockris u. H.Linton,J.chem.Phys. 24,834 (1956)

74.) R.A.Noyes,J.chim.physique 6, 505 (1910)
Z.physik.Chem. 70, 356 (1910)
75.) J.H.L.Johnstone,J.Am.chem.Soc. 31, 1025 (1909)
76.) W.A.Zisman,Phys.Rev. 39, 151 (1932)
77.) G.Tammann u. W.Toufaute,Z.anorg.allgem.Chem. 182,353 (1929)
78.) F.Hund,Z.Physik 31, 28 et 32,1 (1925)
79.) J.D.Bernal u. R.H.Fowler,J.chem.Phys. 1, 515 (1933)
80.) A.E.Stearn u. H.Eyring,J.chem.Phys. 5, 112 (1937)
81.) G.Wannier,Ann.Phys. (5) 24, 545 (1938)
82.) M.L.Huggins,J.phys.Chem. 40, 723 (1936)
83.) P.Wulff u. H.Hartmann,Z.Elektrochem. 47, 858 (1941)
84.) A.Gierer u. K.Wirtz,Ann.Phys. (6) 6, 257 (1949)
85.) E.Wicke,M.Eigen u. T.Ackermann,Z.physik.Chem. NF1,340 (1954)
Zusammenfassender Artikel:
M.Eigen u. L.De Maeyer,Proc.Roy.Soc. (A) 247, 505 (1958)
86.) J.B.Hasted,D.M.Ritson u. C.H.Collie,J.chem.Phys. 16,1 (1948)
87.) N.Bjerrum,Z.physik.Chem. 106, 231 (1923)
88.) E.Schreiner,Z.anorgan.allgem.Chem. 135, 333 (1924)
89.) M.Eigen,Z.Angew.Chem. 75, 489 (1963)
90.) H.D.Beckey,Z.Naturf. 14a,712 (1959) et 15a,822 (1960)
91.) P.F.Knewstubb u. A.W.Tickner,Vortrag, Meeting on Mass Spectrometry,A.S.T.M. Atlantic City 1960
loc.cit. M.Eigen,Z.Angew.Chem. 75, 489 (1963)
92.) R.P.Bell,Symposium on Structure of Electrolytes, John Wiley and Sons, Washington 1957
93.) M.Eigen u. L.De Maeyer, Symposium on Structure of Electrolytes, John Wiley and Sons, Washington 1957
94.) M.Eigen u. L.De Maeyer, The Structure of Electrolytic Solutions, Wiley, New Jork 1959,S. 64 ff.
95.) M.Eigen u. L.De Maeyer,Z.Elektrochem.,Ber. Bunsenges. physik.Chem. 60, 1037 (1956)
96.) M.Eigen,Z.Elektrochem. 56, 176 (1952)
97.) M.Falk u. P.A.Giguere, Chem.Engng. News October 1959, S. 59
98.) R.Suhrmann u. F.Breyer,Z.physik.Chem. (B) 23, 193 (1933)
99.) M.Falk u. P.A.Giguere, Canad.J.Chem. 35, 1195 (1957)
100.) T.Ackermann,Z.physik.Chem. NF27, 253 (1961)
101.) J.T.Mullhaupt u. D.F.Hornig,J.chem.Phys. 24, 169 (1956)
102.) J.A.Lane u. J.A.Saxton,Proc.Roy.Soc. (A) 213, 400 (1952)
103.) C.Brot,M.Magat u. L.Reinisch,Kolloid Z. 134, 101 (1953)
104.) N.Bjerrum,Kgl.danske Vidensk,math.fysiske Medd. 7, 9 (1926)
105.) Th.Förster u. H.Renner,Z.Elektrochem. 61, 340 (1957)
106.) T.R.Griffiths u. M.C.R.Symons, Mol.Phys. 3, 90 (1960)

107.) P.Walden u. H.Ulich,Z.physik.Chem. 106, 69 (1923)
108.) Gmelin,Handb. anorg.Chem. Erg. 20, 404 (1960)
109.) C.E.Redemann,J.Am.chem.Soc. 64, 3049 (1942)
110.) A.L.Wilds,Org.Reactions 2, 198 (1944)
111.) Th.Wagner-Jauregg,Angew.Chem. 52, 709 (1939)
112.) D.T.C.Gillespie u. A.Killen Macbeth,J.Chem.Soc.(London) 1939, 1531
113.) H.A.Benesi u. T.H.Hildebrand,J.Am.chem.Soc. 71, 2703 (1950)
114.) H.H.Perkampus u. Th.Rössel,Z.Elektrochem. 60, 1102 (1956)
115.) W.D.Bale,E.W.Davies u. C.B.Monk,Trans.Faraday Soc. 52,816(1952)
116.) R.M.Fuoss u. C.A.Kraus,J.Am.chem.Soc. 55, 1019 (1933)
117.) R.M.Fuoss u. C.A.Kraus,J.Am.chem.Soc. 55, 2387 (1933)

# L e b e n s l a u f

Am 25. April 1931 wurde ich als ältester Sohn des Fachschuldirektors Gerhard Koch und seiner Ehefrau Erna geb. Reichenbach in Balgstädt geboren. Von Ostern 1937 an besuchte ich die achtklassige Volksschule in Rathenow (Havel) und kam nach der Versetzung meines Vaters im Oktober 1939 in die achtklassige Volksschule in Naumburg (Saale). Hier wurde ich im Herbst 1941 in die Oberschule für Jungen aufgenommen, die ich mit einer Unterbrechung 1947, während der ich die Schiller-Oberschule in Ludwigsburg besuchte, glatt durchlief. Am 6. Juli 1949 bestand ich an der Oberschule für Jungen in Naumburg (Saale) die Abschlußprüfung.

Durch die Wirrren der Nachkriegszeit wurde ich längere Zeit von meinen Eltern getrennt. Seit dem Sommer 1949 wohnte ich wieder bei ihnen, zunächst in Hameln und Bad Gandersheim und später dann in Landau (Pfalz).

Im Wintersemester 1949/50 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule in Braunschweig. Dort mußte ich allerdings wegen Überfüllung der Hochschule und auf Grund meines für damalige Verhältnisse sehr jungen Jahrganges ein Jahr lang auf die Zuweisung eines Praktikumsplatzes warten.

Am 24. August 1953 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung an der Technischen Hochschule Braunschweig. In der folgenden Zeit mußte ich mein Studium etwa zwei Jahre lang unterbrechen. Am 25. September 1958 bestand ich dann die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Technischen Hochschule in Braunschweig. Mit einer besonderen Genehmigung des dortigen Abteilungsleiters für Chemie der naturwissenschaftlich-philosophischen Fakultät durfte ich meine Diplomarbeit bereits im Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen anfertigen. Ich begann meine Diplomarbeit im Dezember 1958 und beendete sie im Dezember 1960. Seitdem arbeitete ich an meiner Dissertation.

Im Mai 1961 wurde mir die Verwaltung einer Assistentenstelle übertragen.

Am 2. August 1963 heiratete ich die Medizinalassitentin Gudrun Hesse, älteste Tochter des Studienrates Dr. Ernst Hesse und seiner Ehefrau Johanne geb. Gräfe.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Braunschweig:

die Herren Professoren Drs. F. Bohlmann und H. H. Inhoffen (organische Chemie), H. Hartmann und H. Spandau (anorganische Chemie), Cordes und R. Suhrmann (physikalische Chemie), Cario (Experimentalphysik), H. Kroepelin (chemische Technologie), Dorn und Kumm (Mineralogie), Hofmann (Werkstoffkunde), Weisel (Mathematik), Winter (Maschinenkonstruktion und Normung),

in Tübingen:

außer meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. G. Kortüm die Herren Professoren Drs. G. Möllenstedt (angewandte Physik), R. Mühleisen (höhere Experimentalphysik), W. Kimmig und G. Riek (Urgeschichte).